

# Polydibenzosuberene-

# Eine neue Klasse halbleitender,

# polymerer Emitter

TU-Darmstadt

Fachbereich Chemie

Dipl.-Ing. Marco Schütz



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte  
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Marco Schütz  
aus **Bingen am Rhein**

Referent: Prof. Dr. M. Rehahn

Korreferent: Prof. Dr. M. Reggelin

Tag der Einreichung: 04. Juni 2012

Tag der mündlichen Prüfung: 29. Oktober 2012

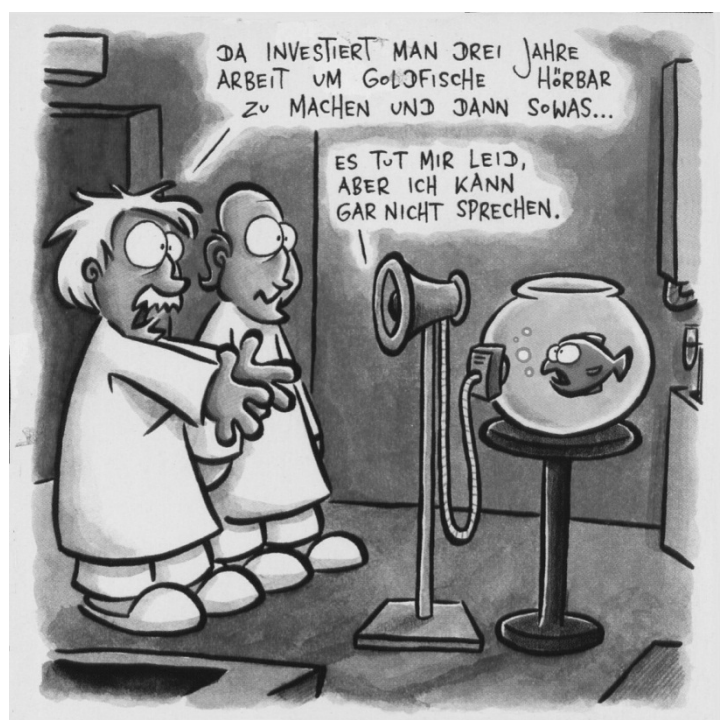
Darmstadt 2012

**D17**

---

*Für meine Familie*

---



Mit freundlicher Genehmigung von Bulls Press / ©Joscha Sauer/Dist. Bulls.

---

Diese Arbeit wurde am *Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie* der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Prof. Dr. M. REHAHN in der Zeit vom August 2008 bis April 2012 angefertigt.

---

---

## Inhaltsverzeichnis

---

Abkürzungsverzeichnis	8
Nomenklatur der Monomervorstufen/-bausteine in dieser Arbeit	10
1. .... Einleitung	11
2. .... Aufgabenstellung	13
3. .... Theoretischer Hintergrund	15
3.1.     Aufbau und Funktion organischer Leuchtdioden	15
3.2.     Farbentstehung in organischen Halbleitern	17
3.3.     Organische Emittermaterialien	18
4. .... Retrosynthetische Reaktionsplanung	20
4.1.     Retrosynthese des Gilch-Monomerbausteins	22
4.2.     Retrosynthese der Arylroute	22
4.3.     Retrosynthese der Alkylroute	23
4.4.     Retrosynthese der Exomethylenroute	24
4.5.     Retrosynthese der Biphenylroute	25
4.6.     Retrosynthese des 2,9-Dihalogendibenzosuberens	27
5. .... Synthesen	28
5.1.     Synthese der 2,9-Dihalogendibenzosuberone	28
5.1.1.   2,9-Dibromdibenzosuberone	28
5.1.2.   2,9-Diioddibenzosuberone	28
5.2.     Synthese der 2,9-Dihalogendibenzosuberene	30
5.3.     Arylroute	32
5.4.     Alkylroute	34
5.5.     Exomethylenroute	35
5.6.     Biphenylroute	40
5.6.1.   Modifikation vom 2-Brombiphenyl	40
5.6.2.   Modifikation von Biphenyl	40
5.6.3.   Totalsynthese des Biphenylbausteins	40
5.7.     GILCH-Monomer	54
5.8.     Polymere	59
6. .... Spektroskopische Untersuchungen	72
6.1.     UV/Vis-Messungen	72
6.2.     Photolumineszenzmessungen	76
6.3.     Elektrolumineszenzmessungen	80
7. .... Zusammenfassung und Ausblick	84
8. .... Experimenteller Teil	86

8.1.	2,9-Dibromdibenzosuberone (17a)	88
8.2.	<i>N</i> -Iodsuccinimid (27)	88
8.3.	2,9-Diioddibenzosuberone (17b)	89
8.4.	AAV: 2,9-Dihalogendibenzosuberone (17)	89
8.4.1.	2,9-Dibromdibenzosuberone (17a)	90
8.4.2.	2,9-Diioddibenzosuberone (17b)	90
8.5.	AAV: 2,9-Dihalogendibenzosuberone (18)	91
8.5.1.	2,9-Dibromdibenzosuberone (18a)	91
8.5.2.	2,9-Diioddibenzosuberone (18b)	91
8.6.	AAV: Veretherung aromatischer Alkohole	92
8.6.1.	(2-Ethylhexyloxy)benzol (31)	92
8.6.2.	4,4'-Di(2-ethylhexyloxy)benzophenon (39)	92
8.6.3.	1-(2-Ethylhexyloxy)-3-iodbenzol (43)	93
8.6.4.	1,2-Di(2-ethylhexyloxy)benzol (45)	93
8.7.	4,4'-Methyldiphenol (37)	94
8.8.	Bis(4-(2-ethylhexyloxy)phenyl)methan (38)	95
8.9.	Bis(4-(2-ethylhexyloxy)phenyl)brommethan (40)	96
8.10.	4-Iod-1,2-di(2-ethylhexyloxy)benzol (46)	96
8.11.	AAV: Ullmann-Kupplung	97
8.11.1.	3,3'-Di(2-ethylhexyloxy)biphenyl (44)	97
8.11.2.	3,3',4,4'-Tetra(2-ethylhexyloxy)biphenyl (47)	98
8.12.	3,3',4,4'-Tetra(2-ethylhexyloxy)biphenyl (47) nach NEGISHI	99
8.13.	2-Brom-3',4,4',5-tetra(2-ethylhexyloxy)biphenyl (48)	99
8.14.	2,9-Dibrom-11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyl)dibenzosuberone (49)	100
8.15.	11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)-2,9-di(3-nitrophenyl)-dibenzosuberone (51)	101
8.16.	11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzosuberone-2,9-di(carbaldehyd) (53)	102
8.17.	11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)-2,9-di(hydroxymethylen)dibenzosuberone (54)	103
8.18.	2,9-Di(brommethylen)-11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)-dibenzosuberone (52)	104
8.19.	AAV: Polymerisation nach YAMAMOTO	104
8.19.1.	Poly(11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyl)dibenzosuberone-2,9-ylen) (55)	105
8.19.2.	Poly(11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzosuberone-2,9-ylen-co-phen-1,4-ylen) (58)	105
8.19.3.	Poly(11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzosuberone-2,9-ylen-co-biphen-4,4'-ylen) (59)	105

8.19.4. Poly(11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzo-suberen-2,9-ylen-co-9,9-di(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-ylen) (60)	106
8.20. AAV: Polymerisation nach SUZUKI	106
8.20.1. Poly(11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzo-suberen-2,9-ylen-alt-9,9-di( <i>n</i> -octyl)fluoren-2,7-ylen) (61)	107
8.20.2. Poly(11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzo-suberen-2,9-ylen-alt-antracen-9,10-ylen) (62)	107
8.21. Polymerisation nach GILCH	108
8.21.1. Poly(11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzo-suberen-2,9-ylen-alt-1,2-vinylen) (83)	108
Substanzenverzeichnis	109
Literaturverzeichnis	111

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

abs.	absolutiert
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminium- <i>tris</i> -isopropoxylat
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aluminiumoxid
bpy	2,2'-Bipyridyl
Brine	ges. NaCl-Lsg.
BuLi	Butyllithium
bzw.	beziehungsweise
c	Konzentration
ca.	circa
COD	1,5-Cyclooctadien
COSY	Korrelationsspektroskopie ( <i>engl. correlation spectroscopy</i> )
$\delta$	chemische Verschiebung (in ppm)
DC	Dünnschichtchromatographie
DCM	Dichlormethan
d. h.	das heißt
DIBALH	Diisobutylaluminiumhydrid
DMF	Dimethylformamid
DPVBP	4,4'-Bis(diphenylvinyl)biphenyl
ECHB	Elektronen leitend Löcher blockierend ( <i>engl. electron conducting hole blocking</i> )
ed. / eds.	der / die Herausgeber ( <i>engl. editor/s</i> )
EDTA	Ethylendiamintetraessigsäure
EE	Essigsäureethylester
EL	Elektrolumineszenz
<i>engl.</i>	englisch
eq	Äquivalent
<i>et al.</i>	und andere ( <i>lat. et alii</i> )
F2/6	2,7-Dibrom-9,9-di(2-ethylhexyl)fluoren
F8	2,7-Dibrom-9,9-di- <i>n</i> -octylfluoren
ges.	gesättigt
GPC	Gelpermeationschromatographie
Hex	Hexan
HMBC	heteronukleare Korrelation über mehrere Bindungen ( <i>engl. Heteronuclear Multiple Bond Correlation</i> )
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital ( <i>engl. highest occupied molecular orbital</i> )
HSQC	heteronukleare Korrelation über eine Bindung ( <i>engl. Heteronuclear Single Quantum Coherence</i> )
HTL	Löcher leitende Schicht ( <i>engl. hole transporting layer</i> )
<i>i</i>	iso
<i>in situ</i>	<i>lat.</i> im Prozess
ITO	Indium-Zinnoxid ( <i>engl. indium tin oxide</i> )
IUPAC	International Union for Pure and Applied Chemistry
KOT	Kalium- <i>tert.</i> -Butanolat



---

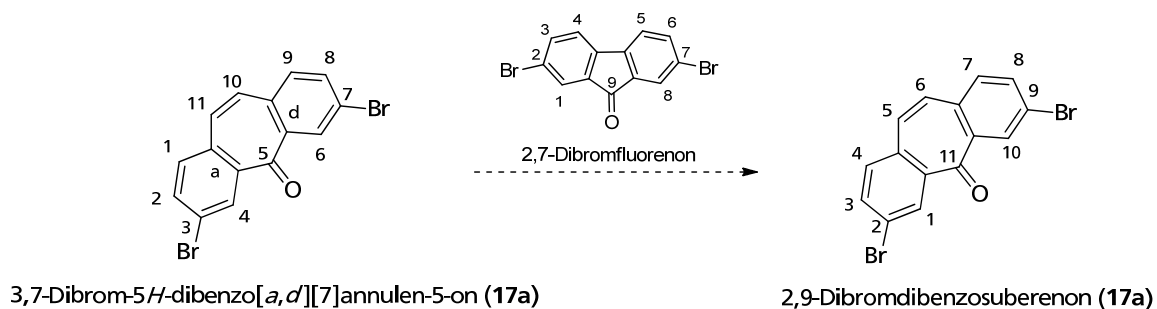
LAH	Lithiumaluminiumhydrid
Lsm.	Lösemittel
Lsg.	Lösung
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital ( <i>engl. lowest unoccupied molecular orbital</i> )
M	Molar
<i>n</i>	normal
NMR	Kernmagnetresonanz ( <i>engl. nuclear magnetic resonance</i> )
OLED	organische Leuchtdiode ( <i>engl. organic light emitting diode</i> )
org.	organische
PA	Polyacetylen
PEDOT	Poly(3,4-ethylendioxythiophen)
PL	Photolumineszenz
PPE	Poly( <i>para</i> -phenylenethynylen)
PPP	Poly( <i>para</i> -phenylen)
PPV	Poly( <i>para</i> -phenylen-1,4-vinylen)
ppm	Teile pro Million ( <i>engl. parts per million</i> )
PSS	Poly(4-styrolsulfonat)
quant.	quantitativ
RGB	rot-grün-blau
RT	Raumtemperatur
SM	Small Molecules
<i>t</i> -Bu-PDB	2-(Biphenyl-4-yl)-5-(4- <i>tert</i> -butylphenyl)-1,3,4-oxatriazol
<i>tert.</i>	tertiär
THF	Tetrahydrofuran
UV/Vis	Ultravioletter/Sichtbarer Spektralbereich Absorptionsspektroskopie
vgl.	vergleiche
z. B.	zum Beispiel

---

## Nomenklatur der Monomervorstufen/-bausteine in dieser Arbeit

---

Die von der IUPAC empfohlene Nomenklatur des Grundgerüsts aus kondensierten Ringsystemen<sup>1</sup> erwies sich im späteren Verlauf dieser Arbeit als zu sperrig in der Anwendung (Abbildung 1, *links*). Deshalb wurde auf eine Fluoren-analoge Benennung der Bausteine zurückgegriffen. Hierbei gab der Name Dibenzosuberene (**1**) die Grundstruktur des kondensierten Ringsystems vor (Abbildung 1, *rechts*). Der Brückenkohlenstoff erhielt dadurch immer die höchste Nummer und es wurden nur Positionen gezählt, welche Wasserstoff oder Substituenten tragen konnten.



**Abbildung 1:** *links:* Beispiel der Nomenklatur nach IUPAC; *rechts:* geänderte Nomenklatur in Anlehnung an die Fluorennomenklatur mit dem Dibenzosuberene (**1**) als Grundkörper.

---

## 1. Einleitung

---

Bereits im Jahr 1963 konnten POPE *et al.*<sup>2,3</sup> beweisen, dass auch organische Materialien in der Lage sind, unter Anlegen einer Spannung Licht im sichtbaren Bereich des Spektrums auszustrahlen. Diesen Vorgang bezeichnet man als Elektrolumineszenz (EL). Trotzdem waren Leuchtdioden (LED, *engl. light emitting diode*) auf der Basis anorganischer Halbleiter Jahrzehnte lang dominierend auf diesem Gebiet der elektronischen Bauteile. Ursache hierfür war die enorm hohe Spannung, welche für die organischen Materialien gebraucht wurde, um den gewünschten Effekt zu erzielen. Auf Grund dessen wurden organische Verbindungen, allen voran Kunststoffe (Polymere), als Isolatoren eingesetzt. Dennoch wurden parallel dazu weiterhin Bemühungen unternommen, die Vorteile der Polymere wie geringes Gewicht, kostengünstige Verarbeitung, Formbarkeit, sowie die Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Verformung und Verrottung, in dem Gebiet der Elektronik zu etablieren.

Es gelang allerdings erst 1977 SHIRAKAWA *et al.*, die klassische Ansicht von Polymeren als Isolatoren zu verändern. Hierbei modifizierte er Polyacetylen (2) durch Oxidation und Reduktion so, dass es eine signifikante elektrische Leitfähigkeit zeigte.<sup>4</sup> Des Weiteren konnte die Gruppe um SHIRAKAWA zeigen, dass diese Leitfähigkeit durch den Grad der Oxidation oder Reduktion des Materials in einem Bereich von  $4,4 \times 10^{-5} \text{ S/m}$  bis  $38 \text{ S/m}$  einstellbar war.<sup>5</sup> Eine unzureichende Verarbeitungsqualität sowie die chemische Instabilität des so modifizierten Polyacetylen, verhinderten aber dessen schnelle Kommerzialisierung. Nichtsdestotrotz wurde durch diese Pionierarbeit ein neues Feld der *leitfähigen organischen Materialien* geschaffen. Die grundlegende Forschungsrichtung ging dabei aber weniger in Richtung der hoch leitfähigen, sondern vielmehr in Richtung der halbleitenden Verbindungen. Nur zehn Jahre nach der Entdeckung des Polyacetylen baute die Gruppe um TANG die erste organische Leuchtdiode (OLED, *engl. organic light emitting diode*) auf der Basis des Emittermaterials Aluminium-tris-8-hydroxychinolins ( $\text{Alq}_3$ ).<sup>6</sup> Dieser folgte drei Jahre später eine OLED auf Basis des polymeren Emittermaterials Poly(*para*-phenylenvinyl) (3) (PPV) durch HOLMES.<sup>7</sup>

In diesen Arbeiten zeigten sich schon die beiden Hauptrichtungen in welche sich die Forschung über organische Emittermaterialien entwickelte. Auf der einen Seite findet man die sogenannten kleinen Moleküle (SMs, *engl. small molecules*), welche heute schon in vielen Displays Anwendung finden. Dazu gehören z. B. die Hintergrundbeleuchtung von neueren LCD-Bildschirmen durch weiße OLEDs (WOLED, *engl. white organic light emitting diode*),<sup>8</sup> wodurch die Bildschirme leichter dünner und stromsparender werden. Hinzu kommen die in Handydisplays Anwendung findenden Aktivmatrix-OLEDs (AMOLED, *engl. active matrix organic light emitting diode*), welche durch direkte Farbmischung des Rot-Grün-Blau-(RGB)-Pixels ein Bild auf dem Display darstellen. Die Vorteile dieser AMOLED-Displays sind, neben hohem Kontrast und Farbintensität, ein besserer Schwarzwert im Vergleich zum LCD, sowie ein nochmals deutlich reduzierter Stromverbrauch. Da aber SMs üblicherweise schlecht bis unlöslich sind ist eine einfache Verarbeitung schwierig. Die Reinigung und das Aufbringen auf das OLED-Device erfolgen für gewöhnlich mittels Abscheidung aus der Gasphase (PVD, *engl. physical vapor deposition*). Dadurch steigen mit der Displaygröße die Kosten exponentiell für Lithographietechniken<sup>9</sup> und Hochvakuumkammern, was eine Ausweitung auf größere AMOLED-Displays unrentabel.

Auf der anderen Seite stehen die polymeren Emittermaterialien deren Vorteile in ihrer mechanischen Stabilität und Flexibilität,<sup>10,11</sup> sowie deren einfachen Verarbeitbarkeit liegen.

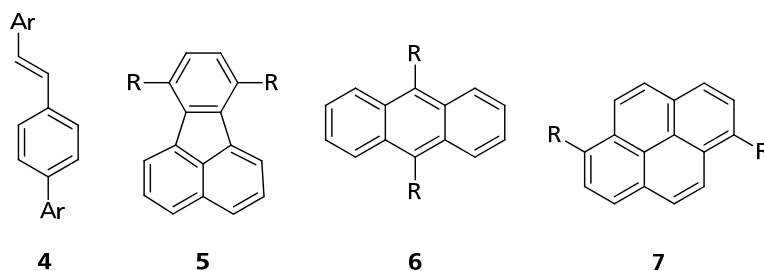
---

Schwierigkeiten bereitet hier die Beseitigung von Verunreinigungen in den fertigen Polymeren, welche zu schnellem Farbverlust und verkürzter Lebensdauer führen. In den Anfängen der Forschung zu polymeren LEDs wurde das Augenmerk vornehmlich auf die Abdeckung des *RGB-Farbraums* gelegt. Inzwischen richtet sich der Fokus der Forschung stärker auf die Erforschung neuer langzeit- und farbstabiler Blauemitter, sowie die Verbesserung der Laufzeit- und Farbstabilität bereits bekannter Polymere.

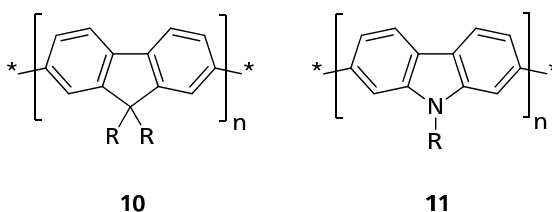
## 2. Aufgabenstellung

In der bisherigen Forschung bezüglich blauer Emittermaterialien weist das Gebiet der SMs aufgrund der strukturabhängigen Emissionsfarbe viele unterschiedliche Substanzklassen auf. Zu ihnen zählen Styrylarylene **4**,<sup>12</sup> verschiedene unterschiedlich kondensierte aromatische Verbindungen **5-7** und deren Derivate (Abbildung 2),<sup>13-15</sup> sowie Oligomere<sup>16</sup> von Fluoren (**8**) und Carbazol (**9**). Bisherige polymere Blauemitter basieren alle auf nur zwei Grundtypen von Polymerrückgraten. Bei diesen handelt es sich um die Polyfluorene **10**<sup>17</sup> und die Polycarbazole **11**<sup>18</sup> (Abbildung 3). Von diesen Grundtypen, SMs wie Polymere, leiten sich alle neueren Blauemitter ab. Dabei unterscheiden sie sich nur in der Verzweigungsart,<sup>19</sup> der Zusammensetzung<sup>20</sup> oder durch Anbindung an ein weiteres polymeres Rückgrat.<sup>21,22</sup>

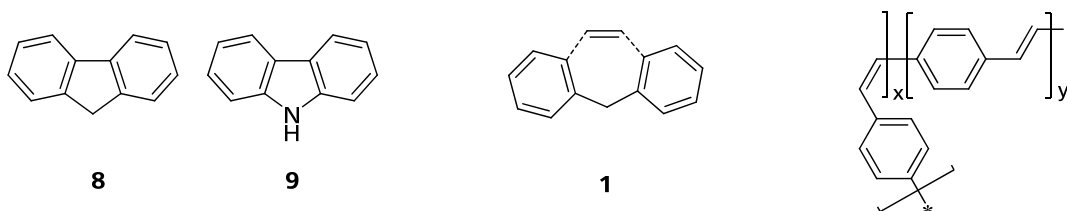
Dibenzosuberen (**1**) als Monomerbaustein einer neuen, blauemittierenden Polymerklasse zu untersuchen, war in vielerlei Hinsicht vielversprechend. Zum einen zeigte der Einsatz als Grundkörper in SMs bereits, dass der Baustein eine blaue Fluoreszenz liefern konnte.<sup>23</sup> Im direkten Vergleich mit Fluoren (**8**) sah man, dass es sich bei dem Suberen **1** um eine vinylloge Erweiterung des Fluorens (**8**) handelte (Abbildung 4). Ein weiterer Punkt war die Ähnlichkeit der Polymerkette mit dem SM-Blauemitter 4,4'-Bis(2,2-Diphenylvinyl)biphenyl (**12**) (Abbildung 5). Aber nicht nur in Hinblick auf die blaue Emission des Polymers war der



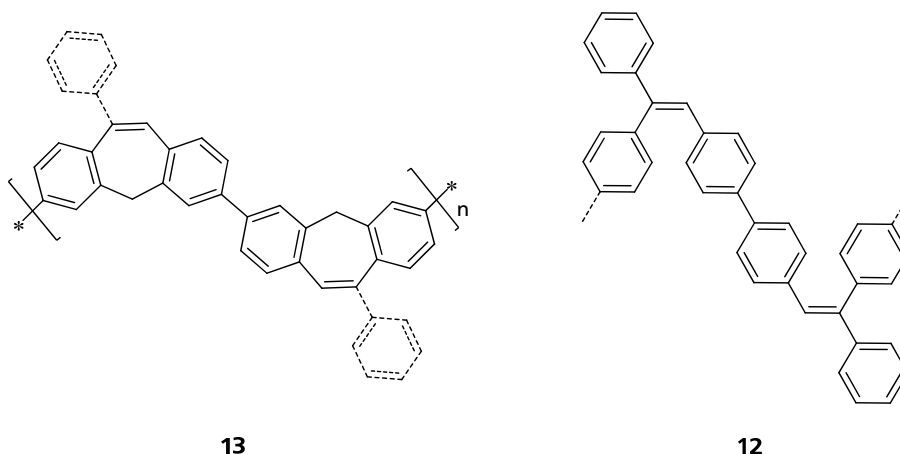
**Abbildung 2:** Grundstrukturen blauemittierender SM: Styrylarylene **4**, Fluoranthren **5**, Anthracen **6**, Pyren **7** (Ar = aromatischer Rest, R = H, Alkyl, Aryl).



**Abbildung 3:** Grundstrukturen blauemittierender Polymere: Polyfluoren **10**, Polycarbazol **11** (R = Alkyl, Aryl).



**Abbildung 4:** Vergleich von Fluoren (**8**), Carbazol (**9**) (*links*) und Dibenzosuberen (**1**) (*mitte*), sowie dem *cis*-Defekt in PPVs (*rechts*).



**Abbildung 5:** Vergleich des 2,9-verknüpften-Dibenzosuberens **13** mit dem Blauemitter DPVBP **12**.

Baustein interessant, wenn man im Vergleich dazu PPVs betrachtete. Bei diesen wird der sogenannte *cis*-Defekt (Abbildung 4, *rechts*) als Unterbrechung der effektiven Konjugation und als Ursache für vorzeitiges Materialversagen im Devicebetrieb diskutiert.<sup>24</sup> Der Suberenbaustein **1** lieferte hier durch die Methylenverbrückung eine Stabilisierung, der *cis*-Konfiguration, welche es ermöglichte diese Effekte zu untersuchen.

Ziel dieser Arbeit war deshalb die Synthese einer neuen blauemittierenden Polymerklasse auf der Basis des 2,9-verknüpften Dibenzosuberens **13**. Hierfür musste zuerst ein löslicher Monomerbaustein synthetisiert werden. Dieser sollte dann mittels übergangsmetallkatalysierten Aryl-Aryl-Kupplungen – nach den Varianten von YAMAMOTO oder SUZUKI – polymerisiert werden. Das resultierende Polymer sollte dann spektroskopisch charakterisiert und auf seine Eignung als Emitterschicht in OLED-Devices geprüft werden. Im Anschluss daran sollten verschiedene statistische und alternierende Copolymere hergestellt werden. Zum einen sollten dabei unsubstituierte Phenylringe in einer 1,4er-Verknüpfung, Fluorene in einer 2,7er-Verknüpfung und Antracen in einer 9,10er-Verknüpfung verwendet werden. Die Auswahl erfolgte dabei nach Bausteinen für die eine Blauverschiebung (hypsochrmer Farbshift) der Emission zu erwarten war.<sup>25</sup> Zum anderen sollte versucht werden ein *cis/trans*-alternierendes Polymer mittels der GILCH-Route herzustellen, um so ein Modellpolymer eines entsprechenden PPVs zu erhalten. Diese Copolymere sollten dann ebenfalls spektroskopisch charakterisiert und auf ihre Eignung als Emitterschicht in OLED-Devices geprüft werden.

Zu Beginn dieser Arbeit, waren noch keine Polymere auf der Basis des 2,9-verknüpften Dibenzosuberens **13** bekannt. Arbeiten von WEI und CHEN Anfang 2007 zeigten aber schon, dass SMs auf Basis 2,9-arylaminsubstituierter Dibenzosuberene Anwendung als Blauemitter in OLEDs finden können.<sup>23</sup> Im Verlauf dieser Arbeit synthetisierten andere Gruppen Derivate mit Silizium,<sup>26</sup> Bor<sup>27</sup> und Schwefel<sup>28</sup> als Brückenatom, aber auch hier wurde nur die Verwendung als *Small Molecule* Emittiermaterial untersucht. Die Neueste Veröffentlichung ist die Anmeldung eines Patentes in Süd-Korea vom April 2011, welche Anspruch auf multisubstituierte Spiroverbindungen eines Dibenzosuberens (**1**), unter anderem die von WEI und CHEN veröffentlichten, erhebt.<sup>29</sup> Auch hier wurde aber nur die Verwendung als Small Molecules im OLED-Device beschrieben.

---

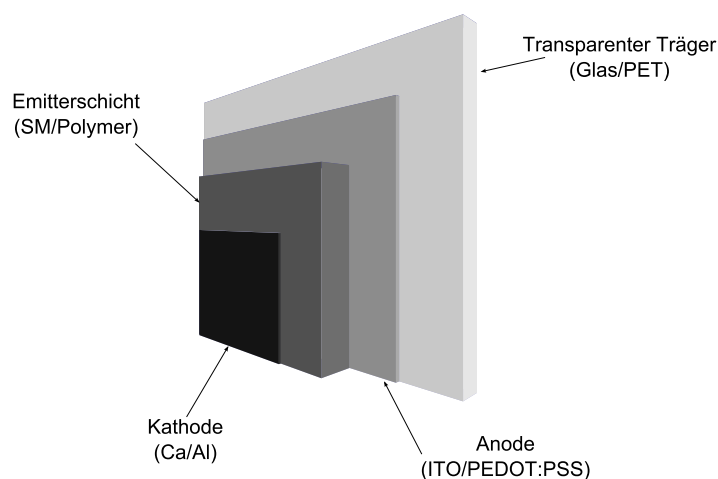
### 3. Theoretischer Hintergrund

---

#### 3.1. Aufbau und Funktion organischer Leuchtdioden

Im einfachsten Fall besteht eine OLED aus Anode/Emittermaterial/Kathode (Abbildung 6) in einem sandwichartigen Aufbau. Als Anode wird üblicherweise Indium-Zinn-Oxid (ITO, *engl. indium tin oxide*) verwendet, welches auf einem Substrat aus Glas oder Polyethylenterephthalat (PET) geträgert ist. Man verwendet bis heute zumeist ITO, weil es im sichtbaren Spektralbereich keine Absorption von Licht zeigt und somit eine beinahe vollständige Auskopplung des in der Emitterschicht generierten Lichts aus dem Device ermöglicht. Aber auch dünne Gold- oder Aluminium/Aluminiumoxid-Schichten,<sup>7</sup> sowie  $\text{SnO}_2$ <sup>30</sup> und verschiedene lochleitende Polymere zeigten sich in einigen Fällen als Anodenmaterial geeignet. Erst vor Kurzem belegte die Forschungsgruppe um MÜLLEN, dass auch Graphen als Anode verwendet werden kann.<sup>31</sup> Das Emittermaterial wird im Falle von SMs im Hochvakuum auf die Anode aufgebracht. Bei Polymeren wird die Emitterschicht durch Aufschleudern (*engl. spin coating*), Tauchen (*engl. dip coating*) oder Druckverfahren (*engl. Ink-Jet-Printing*) aufgetragen.<sup>32-34</sup> Als abschließende Schicht wird ein Metall mit niedriger Austrittsarbeit als Kathode auf die Emitterschicht aufgedampft. Üblicherweise verwendet man hier Erdalkalimetalle wie Kalzium oder Magnesium, welche auf Grund ihrer Reaktivität mit einem weiteren Metall wie Silber oder Aluminium beschichtet werden.

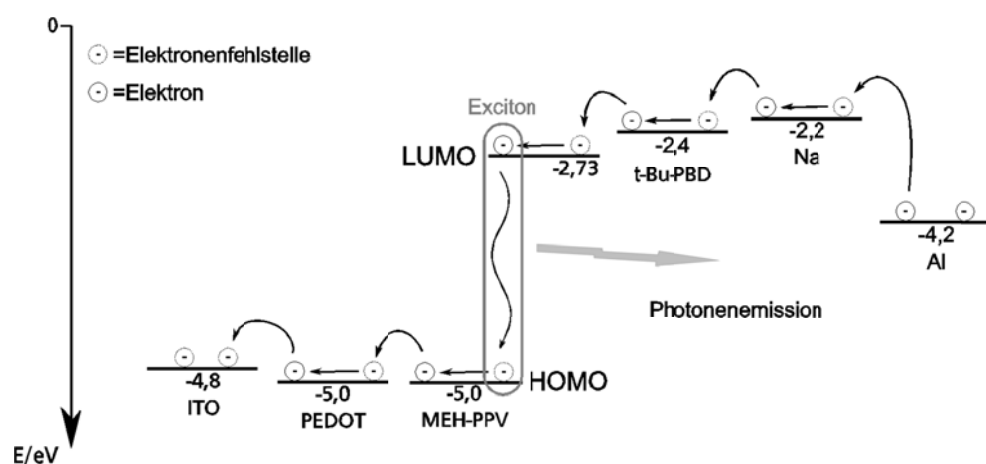
Das Energieniveau der Anode sollte im günstigsten Fall knapp unterhalb des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO, *engl. highest occupied molecular orbital*)<sup>35</sup> und das Austrittspotential der Kathode knapp oberhalb des niedrigsten unbesetzten Molekülorbitals (LUMO, *engl. lowest unoccupied molecular orbital*) des verwendeten Emitters liegen. Im Betrieb werden dann auf der Anodenseite Elektronenfehlstellen (Löcher) vom ITO aus in das HOMO der Emitterschicht injiziert. Diese Injektion wird umso leichter je geringer der Abstand zwischen den Energieniveaus des ITOs und des HOMOs des Emitters ist. ITO als Anode ist also nicht zwingend die beste Wahl was das Elektrodenmaterial angeht. So ist die Lage des Energieniveaus von ITO nur für das HOMO von PPV 3 ideal. Größere Abstände führen zu gehinderter Injektion von Löchern und damit zu höheren Spannungen, welche für den Betrieb notwendig sind. Um dies zu umgehen, ist man dazu übergegangen eine oder mehrere sogenannte Löcher leitender Schichten (HTL, *engl. hole transporting layer*) zwischen ITO und



**Abbildung 6:** Schematischer Aufbau einer Einschicht-OLED.

Emitterschicht einzubringen. Diese verkleinern durch dazwischen liegende Energieniveaus die Lücke und helfen somit die Elektronenfehlstellen zu transportieren. Im Bereich der *small molecules* findet man hierfür eine Vielzahl von Verbindungen mit denen sich die Zwischen-niveaus beliebig einstellen lassen.<sup>36</sup> Bei den Polymeren findet nur das Poly(3,4-ethyldioxythiophen) im Blend mit Poly(4-styrolsulfonat) (PEDOT:PSS) Verwendung.<sup>37</sup> In einem Bauteil wird üblicherweise PEDOT:PSS auf die Oberfläche des ITOs aufgebracht, um die raue Oberflächenstruktur des ITOs zu glätten. Gleichzeitig bringt der PEDOT:PSS-Blend als erste HTL zwischen Anode und Emitterschicht ein weiteres Energieniveau ein. Dies verbessert die Elektronenfehlstellenleitung und verhindert Reaktionen zwischen Anodenmaterial und Emitterschicht (Abbildung 7).<sup>38</sup>

Auf der Kathodenseite werden analog Elektronen aus dem Metall in das LUMO der Emitterschicht übertragen. Die Problematik bei der Verwendung von Alkalimetallen als Kathode liegt hier aber weniger im energetischen Abstand des LUMOs der Emitterschicht und des Leitungsbandes des Metalls, als in deren Reaktivität. Deshalb muss ein weiteres unreaktives Metall als Schutz aufgebracht werden. Eine zu dünne oder unvollständige zweite Metallschicht lassen Wasser und Sauerstoff an das Kathodenmetall kommen wodurch dieses zerstört wird. Auf der Kathodenseite wird deshalb als Kompromiss zwischen niedriger Austrittsarbeit der Elektronen und Stabilität an Luft für gewöhnlich nur Aluminium verwendet. Allerdings sinkt dabei die interne Effizienz der Diode auf Grund der gehinderten Ladungsträgerinjektion, vom Leitungsband des Metalls in das LUMO der Emitterschicht.<sup>39</sup> Aus diesem Grund ist man auch hier dazu übergegangen eine oder mehrere Zwischenschichten aufzubringen. Solche Art Schichten werden im Allgemeinen als „Elektronen leitend, Löcher blockierend“ (ECHB, *engl. electron conducting, hole blocking*) bezeichnet und sollten nach Möglichkeit eine ebenso große Elektronenaffinität wie die Emitterschicht aufweisen. Auch hier haben sich viele Substanzklassen etabliert, welche die Injektionsbarriere zwischen Metall und LUMO der Emitterschicht herab senken.<sup>36</sup> Gleichzeitig verlagern sie die Rekombinationszone von der Kathoden-Emittermaterial-Grenzfläche weg in den organischen Halbleiter. Dadurch werden die strahlungslosen Rekombinationen an der Grenzfläche reduziert und die Lichtausbeute verbessert (Abbildung 7). Befindet sich nun eine Elektronenfehlstelle im HOMO und ein Überschusselektron im LUMO des organischen Halbleiters, müssen sie auf dem gleichen



**Abbildung 7:** Schematische Darstellung des Elektronenflusses innerhalb des OLED-Devices, über die Energieniveaus der einzelnen Schichten.<sup>36,40-43</sup>



---

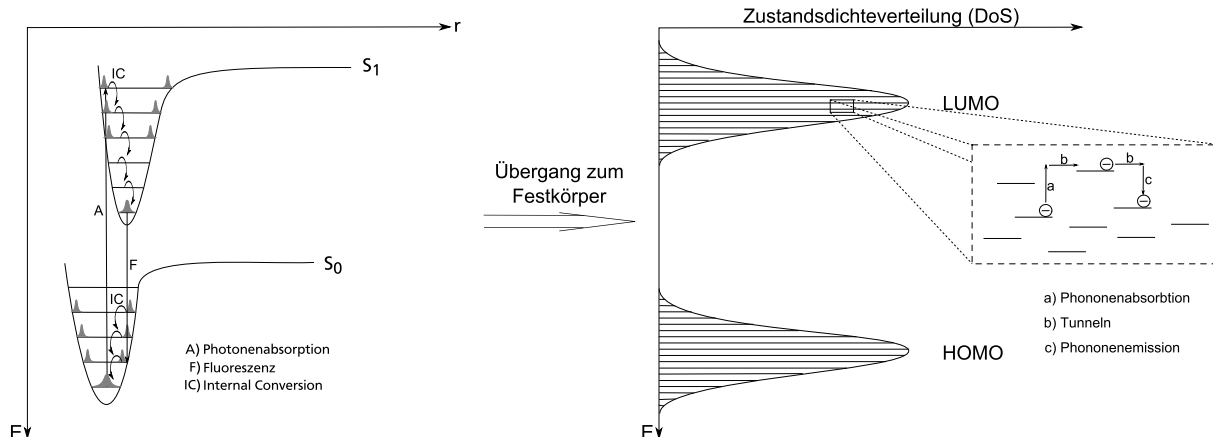
Molekül in der Emitterschicht zusammentreffen. Der Ladungstransport innerhalb des Emitters findet, auf Grund der schwachen Wechselwirkung der Moleküle untereinander, mittels eines „Hüpfmechanismus“ (engl. *hopping mechanism*) statt. Hierbei überträgt (Abbildung 8, *rechts* Vergrößerung). Begegnen sich nun die gegenpoligen Ladungen auf dem gleichen Molekül in der Emitterschicht bilden sie einen angeregten Zustand - auch Exziton genannt - welcher unter Ausstrahlung eines Lichtquants zerfällt (Abbildung 7).

### 3.2. Farbentstehung in organischen Halbleitern

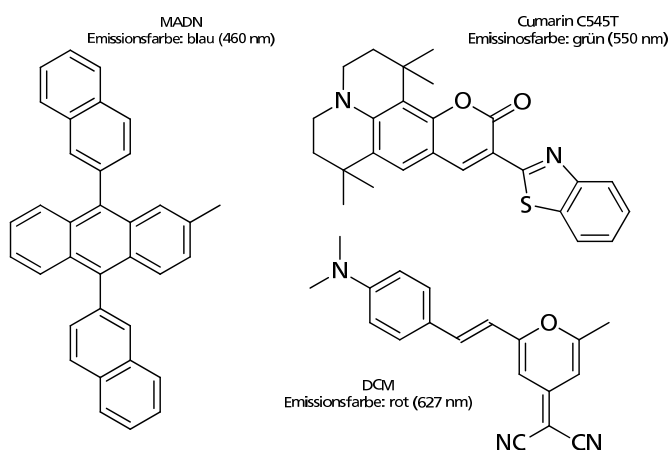
Aber nicht jedes vollständig konjugierte organische Molekül ist in der Lage Licht im sichtbaren Spektralbereich zu emittieren. Vielmehr muss der Abstand zwischen HOMO und LUMO der entsprechenden Verbindung auch im Energiebereich des sichtbaren Lichts von etwa 1,6-2,9 eV (400-800 nm) liegen. Um diesbezüglich eine erste Aussage über die Emissionsfarbe im Bauteil zu erhalten, bietet es sich an Photolumineszenz-(PL-)messungen zu machen.

Führt man zunächst eine entsprechende Messung in Lösung durch (Abbildung 8, *links*), so kann man das zugehörige Emissionsspektrum grob nach dem *Frank-Condon-Prinzip* vorher-sagen. Hierbei findet die elektronische Anregung aus dem elektronischen ( $S_0$ ) und vibronischen ( $v_0$ ) Grundzustand so schnell statt, dass das Molekül nicht die Zeit findet seine Geometrie entsprechend anzupassen. Dementsprechend befindet sich das Elektron nach dem Übergang in den angeregten Zustand  $S_1$  auf einem angeregten vibronischen Zustand. Dabei geben die *Frank-Condon-Faktoren* die Aufenthaltswahrscheinlichkeit im entsprechenden vibronischen Niveau  $v_x$  an. Von dort gelangt das Elektron durch sogenannte *internal conversion* in den Schwingungsgrundzustand des  $S_1$ -Niveaus. Nach dem gleichen Schema wie bei der Anregung, fällt es von dort wieder in den elektronischen und den vibronischen Grundzustand ( $S_0$ ,  $v_0$ ) zurück. Dabei emittiert das Molekül ein Lichtquant entsprechend dem energetischen Abstand des elektronischen Übergangs.

Beim Übergang von der Lösung zur Messung des organischen Festkörpers im Film kann man in erster Näherung die Wechselwirkung der Moleküle untereinander mit Hilfe eines Bändermodells beschreiben. Hierbei gilt wie bei Metallen, dass nach dem *Pauli-Prinzip* die Energieniveaus der Moleküle aufspalten sobald sie sich einander annähern. Anders als bei Metallen kommt es nicht zur Überlagerung von Leitungs- und Valenzband, sondern es zur Entstehung einer für Halbleiter typischen Bandlücke (Abbildung 8, *rechts*). Deren Größe ist in etwa durch den HOMO-LUMO Abstand der organischen Verbindung vorgegeben. Da es sich bei dem Festkörper aber nicht um einen perfekten Einkristall handelt, beobachtet man zusätzlich eine Verschiebung der HOMO und LUMO Niveaus einzelner Moleküle. Ursache hierfür ist die unterschiedliche Nahordnung in ihrer Umgebung. Der nichtkristalline Anteil in der Umgebung des Moleküls unterliegt dabei einer statistischen Verteilung, welche die Gesamtentropie des Systems erhöht. Daraus resultiert für jedes Einzelmolekül eine unterschiedliche Beeinflussung der elektronischen Zustände über die *van der Waals*-Wechselwirkungen. Bei Polymeren kommt zusätzlich als weiterer Parameter die effektive Konjugationslänge hinzu. Beide Unordnungsparameter führen zu leicht unterschiedlichen



**Abbildung 8:** *links:* Darstellung der elektronischen Übergänge im Einzelmolekül. *rechts:* Darstellung der Aufspaltung der Energieniveaus im organischen Festkörper und der Elektronenbewegung über die einzelnen Molekülniveaus (nicht maßstabsgetreu).<sup>45,46</sup>

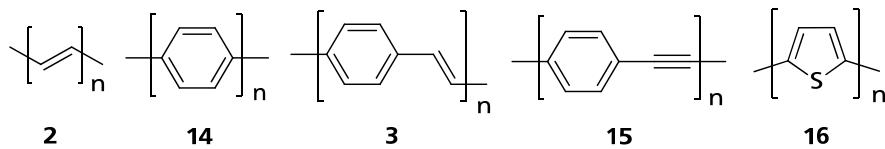


**Abbildung 9:** Beispiel einer Kombination von SMs zur Abdeckung des RGB-Farbraums.

Absorptions- bzw. Emissionsspektren der Einzelmoleküle. Durch deren Überlagerung kommt es zu einer inhomogenen Bandenverbreiterung im Spektrum des Festkörpers, welche für amorphe Systeme charakteristisch ist.<sup>44</sup>

### 3.3. Organische Emittermaterialien

Aufgrund der vom HOMO-LUMO Abstand abhängigen der Emissionsfarbe findet man bei den *small molecules* eine Vielzahl an Verbindungen, welche als Emittermaterialien verwendet werden können. Hierbei handelt es sich zum einen um Oligomere, die analog typischer Polymerbildungsreaktionen aufgebaut werden,<sup>47</sup> zum anderen finden kondensierte aromatische Systeme,<sup>48</sup> Stilbenderivate,<sup>49</sup> Laserfarbstoffe<sup>6,50</sup> sowie Chinacridone und Porphyrine Verwendung.<sup>51</sup> Die Vielzahl der Verbindungen zeigt ein typisches Problem der SMs. Es ist nicht möglich unter Verwendung eines Moleküls und dessen Modifikationen, auf einfache Art die Emissionsfarbe so zu variieren, dass der gesamte RGB-Farbraum abgedeckt wird (vgl. Abbildung 9).

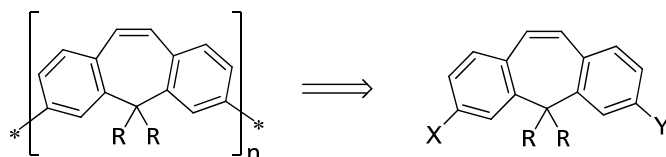


**Abbildung 10:** Grundstrukturen halbleitender Polymere. Polyacetylen (**2**), Poly(*para*-phenylen) (**14**) (PPP), Poly(*para*-phenylen-1,4-vinylen) (**3**) (PPV), Poly(*para*-phenylen-1,4-ethinylen) (**15**) (PPE), Poly(thiophen) (**16**).

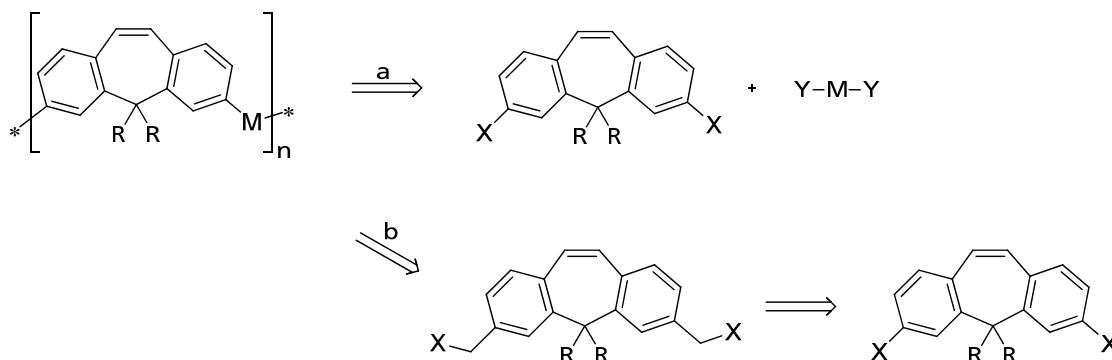
Dem entgegen stehen die polymeren, organischen Halbleitermaterialien. Bei diesen findet die Einstellung der Emissionsfarbe durch die Variation der Substituenten, Copolymerisation und der Verknüpfung der Bausteine untereinander statt. Damit bieten sie eine einfache Möglichkeit mit einer geringen Zahl an Grundstrukturen (Abbildung 10) den *RGB-Farbraum* vollständig abzudecken.<sup>52</sup>

## 4. Retrosynthetische Reaktionsplanung

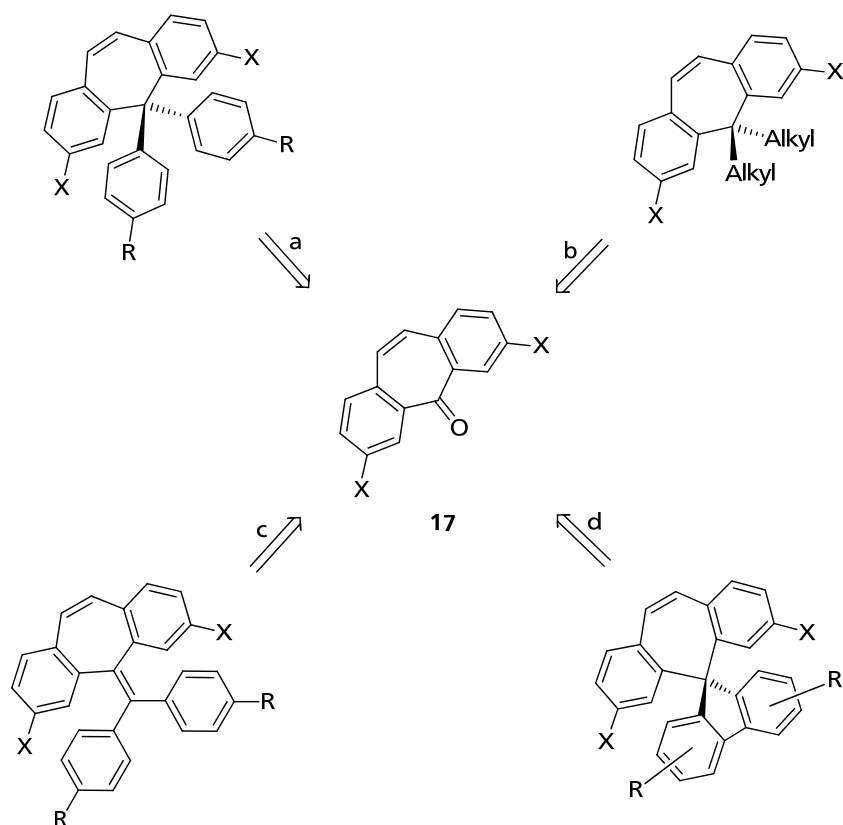
Zur Herstellung eines Homopolymers, dessen Copolymerer und eines *cis/trans*-alternierenden Polymers auf der Basis von Dibenzosuberen (1), ließen sich mehrere Syntheserouten erstellen. Für den Fall des Homopolymers (Schema 1), ergaben sich für den Aufbau zwei mögliche Routen. Im Falle von  $X = Y = \text{Br/I}$  bestand die Möglichkeit das Polymer mittels der nickelvermittelten YAMAMOTO-Kupplung<sup>53-55</sup> aufzubauen. Mittels dieser Methode können auch statistische Copolymere hergestellt werden, falls das Comonomer ebenfalls nur Halogensubstituenten trägt. Alternativ kann durch Einführung einer Boronsäure oder deren Ester ( $X = \text{B(OR)}_2$  mit  $R = \text{H/Alkyl}$  und  $Y = \text{Br/I}$ ) auf die SUZUKI-Kupplung zurückgegriffen werden. Auch hier erlaubt ein Monomerbaustein des AB-Typs nur die Herstellung statistischer Copolymere, solange das Comonomer die gleichen Funktionalitäten trägt. Will man streng alternierende Copolymere herstellen kann nur die SUZUKI-Kupplung angewandt werden. Hierfür werden Monomere des AA- und BB-Typs benötigt, welche die Struktur des Polymerrückgrats vorgeben (Schema 2, a). Ein besonderer Fall lag vor, wenn es sich bei M um 1,2-Vinylen handelte. In diesem Fall können neben der SUZUKI-Kupplung auch Polymerisationen mittels der WITTIG-Reaktion, ihrer Variante nach HORNER oder der MCMURRY-Kupplung erfolgen. Eine Polymerisation nach der GILCH-Route, welche zur Herstellung von PPVs verwendet wird, erschien ebenfalls möglich. Der dafür benötigte Baustein ließ sich dabei auf den zu synthetisierenden 11,11-substituierten Dibenzosuberenbaustein zurückführen (Schema 2, b). Im folgenden Kapitel wird, auf Grund der Aufgabenstellung, nochmals genauer auf die Retrosynthese des GILCH-Monomerbausteins eingegangen.



**Schema 1:** Retrosyntheseschritt zum 11,11-disubstituierten Monomerbaustein (z. B.  $X = Y = \text{Br/I}$  oder  $X = \text{B(OR)}_2$  mit  $R = \text{H/Alkyl}$  und  $Y = \text{Br/I}$ ).



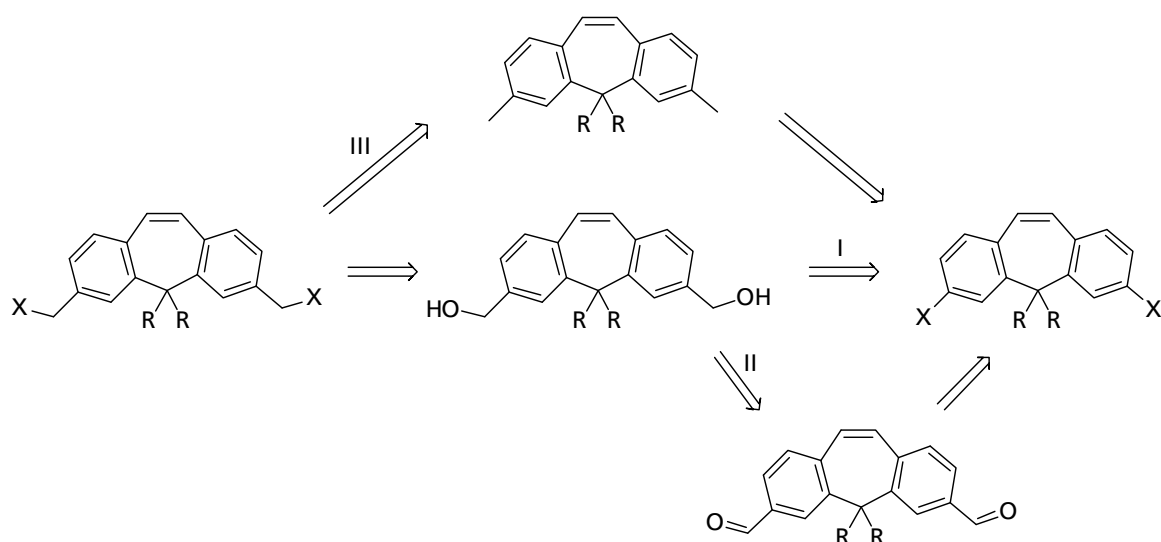
**Schema 2:** a) Retrosynthese streng alternierender Copolymere (z. B.  $X = Y = \text{Br/I}$  und  $Y = \text{B(OR)}_2$  mit  $R \neq \text{H/O}$ ); b) alternative Retrosynthese für  $M = \text{Vinylen}$  (z. B. nach GILCH  $X = \text{Cl/Br}$ , WITTIG  $X = \text{P}^+(\text{Ph})_3$  und  $X = \text{Aldehyd}$  oder MCMURRY nur  $X = \text{Aldehyd}$ ).



**Schema 3:** Mögliche Retrosyntheserouten von löslichen Monomerbausteinen ausgehend zurück auf den gemeinsamen Vorläufer 2,9-Dihalogendibenzosubereren **17** (X = Br/I, R = Alkyl-/Alkoxy-). a) Arylrout, b) Alkylrout, c) Exomethylenrout, d) Biphenylrout.

Da nun die wichtigsten Möglichkeiten zur Herstellung der Polymere identifiziert wurden galt es zu klären, welche Möglichkeiten es zur Synthese 11,11-substituierter Monomerbausteine gab und welche Substituenten in Frage kommen könnten. Ausgehend von den Arbeiten von WEI und CHEN<sup>23</sup> und durch Vergleich mit Synthesen des vinylogenen Vorläufermoleküls Fluoren (**8**) ließen sich hierfür vier mögliche Substitutionswege formulieren. Als erstes bestand die Möglichkeit, dass an der Position elf zwei alkyl- oder alkoxy-substituierte Phenylringe angebracht werden (Schema 3, a). Ebenfalls denkbar war eine Substitution mit Alkylketten an dieser Position formulierbar (Schema 3, b). Des Weiteren war eine entsprechend substituierte Exomethyleinheit als löslichkeitsvermittelnde Funktion denkbar (Schema 3, c). Als Letztes ließ sich an der Position elf eine substituierte Spirofluoreneinheit formulieren (Schema 3, d).

Diese vier Wege werden im Folgenden als Arylrout, Alkylrout, Exomethylenrout und Biphenylrout bezeichnet und genauer diskutiert. Vorteil aller Retrosyntheserouten war, dass sie auf das gleiche Vorläufermolekül, ein 2,9-dihalogeniertes Dibenzosubereren **17**, zurückgeführt werden konnten. Zu den ersten drei Routen wurde bisher keine Literatur veröffentlicht, welche sich mit derartiger Substitution an der Carbonylgruppe des Suberenons **17** beschäftigte. Die Routen a und b waren dabei, was die Verbesserung der Löslichkeit und den Syntheseaufwand anbelangte, die einfachsten und am schnellsten zu realisierenden Synthesen.



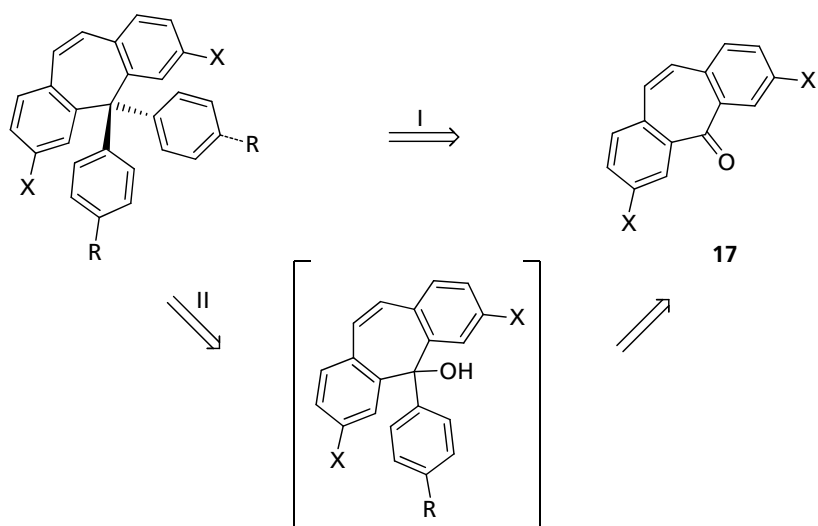
**Schema 4:** Mögliche Retrosyntheserouten für einen GILCH-Monomerbaustein; I) Direkte Umsetzung mit Formaldehyd, II) Indirekte Route über ein mittels McMURRY-Reaktion polymerisierbares Aldehyd, III) Methylierung mit anschließender Bromierung.

#### 4.1. Retrosynthese des Gilch-Monomerbausteins

Der zur Gilch-Polymerisation benötigte Monomerbaustein, ein 2,9-dihalogenmethylen-substituierter Monomerbaustein, könnte z. B. aus dem Vorläuferalkohol hergestellt werden. Für diese Art Reaktion wird in der Literatur hauptsächlich die APPEL-Reaktion<sup>56,57</sup> oder Phosphortribromid<sup>58</sup> verwendet. Der Alkohol ließ sich dabei auf zwei verschiedene Arten synthetisieren. Ausgehend vom 2,9-dihalogenierten Baustein könnte nach der Lithiierung, dieser direkt durch die Umsetzung mit Formaldehyd erhalten werden (Schema 4, I). Handhabbarkeit und Giftigkeit des Formaldehyds erschweren dabei aber die Reaktionsführung. Ungefährlicher wäre die Umsetzung der lithiierten Spezies mit Dimethylformamid (DMF)<sup>56,59</sup> oder Formylmorpholin<sup>58</sup> zum entsprechenden Aldehyden. Dieser würde dann anschließend zum Alkohol reduziert werden (Schema 4, II), wofür verschiedene Metalhydride zur Anwendung kommen könnten.<sup>56,58,59</sup> Eine weitere Möglichkeit zur Synthese wäre die radikalische Bromierung einer mittels NEGISHI-Kupplung eingeführten Methylgruppe (Schema 4, III). Die Bromierung könnte dann in einem inerten Lösemittel mittels *N*-Bromsuccinimid (NBS) und Azo-bis-isobutyronitril (AIBN) stattfinden.<sup>60</sup>

#### 4.2. Retrosynthese der Arylrouten

Betrachtete man das zweifach in der elter Position arylsubstituierte Endprodukt (Schema 5) der Reaktion, so ließen sich zwei mögliche Reaktionspfade zu diesem ermitteln. Hierbei ließ sich zwischen einer einstufigen (Schema 5, I) und eine zweistufigen (Schema 5, II) Reaktionsführung unterscheiden. Dabei ist weder für die direkte Umsetzung noch für den Weg über die Zwischenstufe bisher Literatur erschienen, welche ein halogeniertes Dibenzosuberone 17 verwendet. Die Arbeiten von WEI und CHEN<sup>23</sup> sowie TALJAARD<sup>61</sup> zeigten aber, dass ein Angriff mit einer metallorganischen Spezies an der Carbonylgruppe prinzipiell möglich war. Hierbei kamen Grignardverbindungen oder ein durch Halogen-Metall-Austausch



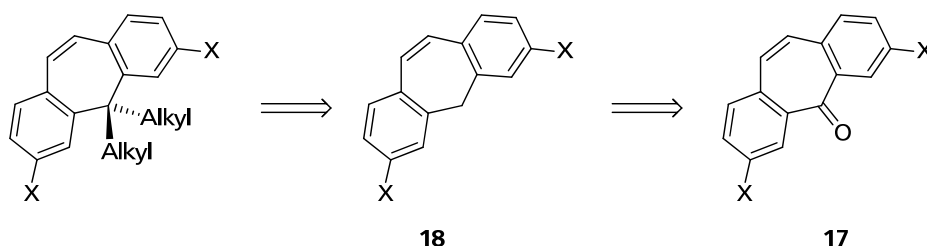
**Schema 5:** Mögliche Retrosynthesen der Arylroute zum zweifach arylsubstituierten Monomerbaustein; I) einstufige Reaktionsführung, II) zweistufige Reaktionsführung über den tertiären Alkohol (X = Br/I; R = Alkyl/Alkoxy)

erhaltenes Lithiumorganyl zum Einsatz. Für beide Varianten ließen sich Vorschriften für Fluorenanaloga finden, worin alkyl-, amino- und alkoxysubstituierte Aromaten verwendet wurden. Als Katalysatoren wurden neben Protonensäuren, wie z. B.  $\text{P}_2\text{O}_5/\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$  (Eatons Reagenz)<sup>62,63</sup> und Methansulfonsäure,<sup>62,64-67</sup> auch Lewissäuren, wie z. B.  $\text{BF}_3$ -Etherat,<sup>68</sup> verwendet. Die Reaktionen wurden beim Einsatz von Lewissäuren in Substanz durchgeführt, oder im Überschuss der entsprechenden Protonensäure als Lösemittel.

### 4.3. Retrosynthese der Alkylroute

Auch hier ließ sich bezüglich der Alkylsubstitution des Dibenzosuberenausteins **17** keine Literatur finden, so dass eine eigene Synthese entwickelt werden musste. Die Literatur enthielt für ähnliche Reaktionen eine Vielzahl an Base/Lösemittel-Kombinationen,<sup>69-73</sup> wobei bei der Basenwahl verschiedene Dinge zu beachten waren. Zum einen durfte die Base keinen Halogen/Metall-Austausch bewirken, wie es für einige Alkyl-Lithium-Verbindungen üblich ist. Weiterhin sollte sie nicht mit dem Lösemittel reagieren, welches aber das schlecht lösliche Edukt **18** oder das entstehende Anion lösen sollte. Zuletzt sollte sie einen höheren pKa-Wert besitzen, als der Brückenkohlenstoff des Dibenzosuberens **18**. Hier lag auch das größte Problem, da für diese Position keine Literaturdaten verfügbar waren. Aufgrund dessen mussten zuerst einige theoretische Überlegungen getroffen werden, um eine Abschätzung des pKa-Wertes zu erhalten, welche im Folgenden erörtert sind.

Betrachtet man als erstes den unsubstituierten Siebenring Cyclohepta-1,3,5-trien, so stellt man fest, dass dieser – nach HÜCKEL – durch den Verlust eines Hydridions aromatischen Charakter (Tropykation) und bei Deprotonierung antiaromatische Eigenschaften annimmt. Dies ist für die angestrebte Deprotonierung des Dibenzosuberens **18** unvorteilhaft und hätte einen eher hohen pKa-Wert zur Folge. Vergleicht man dazu die Auswirkung der Substitution von Alkenbindungen gegen Phenyleinheiten bei Cyclopentadien, so steigt der pKa-Wert von



**Schema 6:** Mögliche Retrosynthesen der Alkylroute ausgehend vom zweifach alkylsubstituierten Monomerbaustein.

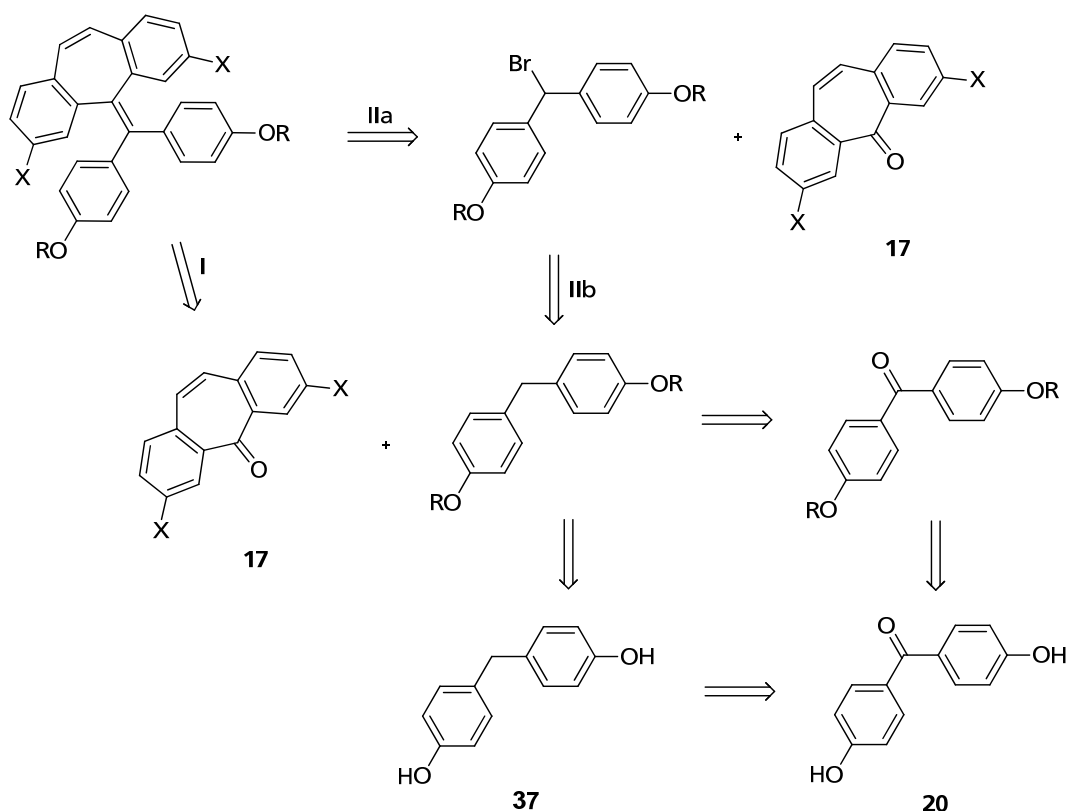
Cyclopentadien (18,0)<sup>74</sup> zu Fluoren (22,6)<sup>74</sup> kontinuierlich an. Dies spricht für einen Verlust an Aromatizität der zentralen Cyclopentadieneinheit durch Deprotonierung. Übertragen auf das Dibenzosuberene **18** würde dies im Umkehrschluss bedeuten, dass der antiaromatische Charakter des Carbanions sich verringern würde. Da Fluoren mit einem pKa-Wert von 22,6 aber immer noch niedriger liegt als ein zum Vergleich herangezogenes 9,10-Dihydroanthracene (30,1),<sup>75,76</sup> sollte der pKa-Wert des Dibenzosuberens **18** dementsprechend höher liegen als 30,1. Als weiterer Einfluss auf den pKa-Wert kommen *ortho*- oder *para*-ständige Substituenten am Phenylring hinzu, wobei elektronenziehende Gruppen eine weitere Absenkung des pKa-Wertes bewirken.<sup>77</sup>

Bezüglich der Reduktion der Carbonylgruppe konnte auf die Arbeit von WEI und CHEN<sup>23</sup> sowie SCHMUCK und WIENAND<sup>78</sup> zurückgegriffen werden, welche mit Aluminium-*tris*-isopropoxy-lat (AliOPr) in Substanz durchgeführt wurde. Hierdurch ergab sich die in Schema 6 aufgeführte Retrosyntheseroute.

#### 4.4. Retrosynthese der Exomethylenroute

Das fertige Produkt dieser Route entsprach einem vierfach phenylsubstituierten Ethenderivat (Schema 7). Der Raumbedarf der Phenylringe zueinander, speziell zu den planar ausgerichteten der Dibenzosubereneinheit, stellte dabei eine synthetische Hürde dar. Interessanterweise ließ sich aber ein vergleichbares Fluorenanalogon in einer Veröffentlichung von Luisa *et al.*<sup>79</sup> finden, welches mittels eines Metallorganyls des Fluorens (**8**) hergestellt und anschließend sauer eliminiert wurde. In den Arbeiten von TALJAARD *et al.*<sup>61,80</sup> war die Anbindung chinoider Ringsysteme an unhalogeniertes Suberenon (**19**) nach dieser Methode ebenfalls zu finden. Für die Synthese eines entsprechenden Moleküls (Schema 7, I) ließen sich ausgehend von 4,4'-Dihydroxybenzophenon (**20**) zwei mögliche Syntheserouten formulieren. Zum einen konnte das Benzophenon **20** zuerst reduziert und dann verethert werden. Die entsprechende Reduktion war Literatur bekannt und verwendete Natriumcyanoborhydrid und Salzsäure in methanolischer Lösung.<sup>81</sup> Für die nachfolgende Veretherung konnte auf eine Standardmethode mittels Kaliumcarbonat in DMF zurückgegriffen werden.<sup>63,82</sup> Bei der alternativen Route wurde zuerst die Veretherung von 4,4'-Dihydroxybenzophenon (**20**) durchgeführt und anschließend die Carbonylgruppe reduziert. Dadurch ließen sich verschiedene Metallhydride in Kombination mit einer Lewissäure für die Reduktion einsetzen.<sup>83,84</sup>





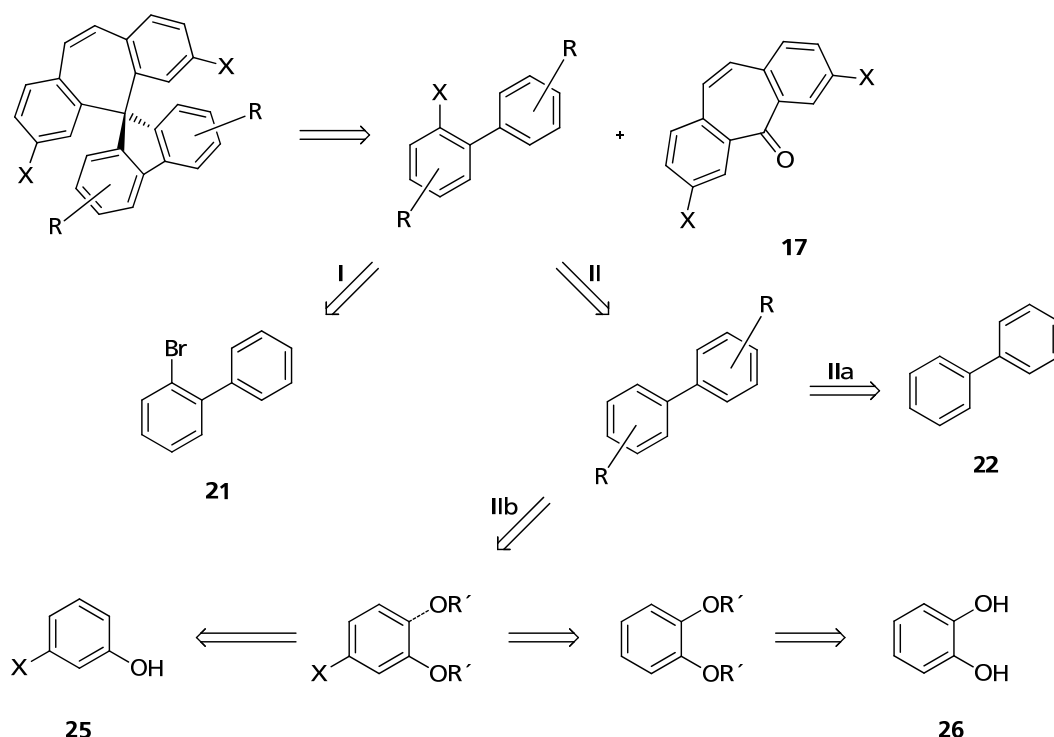
**Schema 7:** Mögliche Retrosynthesen der Exomethylenroute zurück zu dem Grundbaustein 4,4'-Dihydroxybenzophenon (**20**); I) basenvermittelter Carbanionenangriff, II) Wittig-Variante/Halogen-Metall-Austausch vermittelter Carbanionenangriff (R = Alkyl).

Als weitere Möglichkeit zur Synthese asymmetrischer Alkene bot sich die WITTIG-Reaktion<sup>85</sup> oder eine Variante über ein Zinkorganyl<sup>86</sup> an (Schema 7, II). Hierfür müsste das entsprechende Diphenylmethylenderivat der Route I an der benzylichen Brückenposition radikalisch bromiert werden. Die Bromierung könnte dann mittels der bereits in Kapitel 4.1 besprochenen Methode durchgeführt werden.

#### 4.5. Retrosynthese der Biphenylroute

Die Biphenylroute war diejenige mit den meisten Möglichkeiten zur Synthese eines löslichen Dibenzosuberenderivates und – im Hinblick auf die Arbeit von Wei und Chen –<sup>23</sup> die erfolgversprechendste. Je nach Wahl der weiteren Retrosyntheseroute stellte sie sich aber auch als die aufwendigste der vier Routen dar. Die einfachste Variante (Schema 8, I) ließ sich zurückführen auf ein mittels FRIEDEL-CRAFTS alkyliertes, oder acyliertes, 2-Bombiphenyl (**21**). Dabei musste das acylierte Produkt noch zum Kohlenwasserstoff reduziert werden. Wobei man durch das vorhandene Brom in der Wahl der Reduktionsmittel eingeschränkt war. Als Alternativen zur Metallhydrid/Lewisäure Kombination wäre hier eine Reduktion mit Trialkylsilanen,<sup>87</sup> phosphoriger Säure<sup>88</sup> oder dem bereits erwähnten AliOPr zielführender.

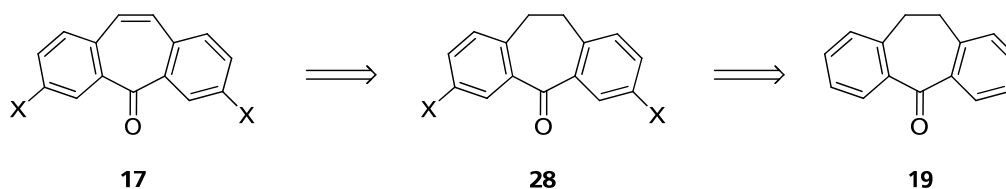
Geht man einen retrosynthetischen Schritt weiter zurück so ließ sich eine weitere Syntheseroute (Schema 8, IIa) formulieren, welche zurück zum Biphenyl (**22**) führte. Dabei könnte



**Schema 8:** Mögliche Retrosynthesen der Biphenylroute zurück zu den Grundbausteinen: I) 2-Brombi-phenyl (**21**), IIa) Biphenyl (**22**) und IIb) 3-Halogenphenol **25**/Catechol (**26**) (R = Alkyl/Alkoxy, R' = Alkyl, X = Br/I).

auch hier mittels FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierung<sup>89</sup> oder -Acylierung<sup>90</sup> das Biphenyl (**22**) in der 4,4'-Position substituiert werden. Für eine hohe Selektivität ließen sich auch mittels der nickelvermittelten KUMADA-Kupplung am 4,4'-Dibrombiphenyl (**23**) Alkylreste einführen.<sup>91,92</sup> Anschließend müsste noch das erhaltene Biphenyl bromiert werden, wofür Brom direkt,<sup>93,94</sup> in Kombination mit Lewissäuren,<sup>89,95</sup> *N*-Bromsuccinimid (NBS) (**24**)<sup>96</sup> oder Bromat/Schwefelsäure Mischungen<sup>97</sup> eingesetzt werden könnten. Das acylierte Produkt müsste dann ebenfalls noch reduziert werden.

Ebenfalls mehrfach in der Literatur beschrieben war der Aufbau von di- und tetraalkoxy-substituierten 2-Brombiphenylen. Hierdurch erhielt man die aufwendigste Retrosyntheseroute (Schema 8, IIb) zurück zu einem käuflichen 3-Halogenphenol **25** oder zu Catechol (**26**). Dabei wurden im ersten Schritt die OH-Gruppen alkyliert, wofür wieder auf das erwähnte Standardverfahren zur Veretherung zurückgegriffen werden konnte. Anschließend ließe sich im Falle des Catechols (**26**) monobromieren oder monojodieren. Für diese Jodierung könnten als Reagenzien Jodmonochlorid<sup>98</sup> direkt oder in Kombination mit Silbersulfat<sup>99</sup>, *N*-Jodsuccinimid (NIS) (**27**)/Trifluormethansulfonsäure<sup>100</sup> oder Jod/Perjodsäure<sup>101</sup> Mischungen verwendet werden. Zur Herstellung des Biphenylbausteins fanden vornehmlich die SUZUKI-<sup>96,102-104</sup> und die Kupfer(0)-vermittelte ULLMANN-Kupplung<sup>98,105-107</sup> ihre Anwendung. Es könnten aber auch andere palladiumvermittelte Kreuzkupplungsreaktionen, wie die KUMADA- oder NEGISHI-Kupplung verwendet werden. Ebenfalls wurde die Verwendung der Nickel(0)-vermittelten YAMAMOTO-Kupplung,<sup>53-55</sup> auch in ihrer katalytischen Variante beschrieben.<sup>108</sup> Die anschließende Halogenierung des Biphenyls geschieht dann wieder mittels der schon erwähnten Methoden.



**Schema 9:** Retrosyntheseroute für das 2,9-Dihalogendibenzosuberanon **17** unter Berücksichtigung der Regeln für die elektrophile aromatische Substitution am Aromaten.

#### 4.6. Retrosynthese des 2,9-Dihalogendibenzosuberens

Wie bereits erwähnt, ließen sich alle Retrosyntheserouten auf ein 2,9-Dihalogendibenzosuberanon (**17**) zurückführen. Für den Aufbau dieses Moleküls ließ sich nur eine sinnvolle Reihenfolge für die Einführung der Doppelbindung und der Halogensubstituenten in der Retrosynthese bestimmen, welche zurück ging zum kommerziell erhältlichen Dibenzosuberanon (**19**) (Schema 9). Die von WEI und CHEN<sup>23</sup> beschriebene Methode der Bromierung mit  $\text{Br}_2/\text{AlCl}_3$  in Substanz bot mit einer Literaturliteraturausbeute von  $\sim 40\%$  für die erste Stufe und  $\sim 60\%$  für die darauf folgende Eliminierung mittels  $\text{PCl}_5/\text{POCl}_3$  einen relativ schlechten Zugang zu größeren Mengen der benötigten Dibromspezies **17a**. Zusätzlich erwies sich die Literaturliteraturausbeute in früheren Arbeiten als nicht reproduzierbar.<sup>109</sup>

Deshalb galt es weitere Methoden zur Bromierung und Jodierung zu untersuchen, um die Ausbeute an 2,9-Dihalogendibenzosuberon (**28**) zu verbessern. Hierfür standen, wie bereits zuvor beschrieben, mehrere Reagenzien zur Verfügung. Zur Einführung der Doppelbindung blieb neben der katalytischen Dehydrierung noch die radikalische Addition von Brom an die benzyllische Position mit anschließender baseninduzierter Eliminierung. Dabei waren beide Methoden ebenfalls bisher nicht für das vorliegende System beschrieben.

## 5. Synthesen

### 5.1. Synthese der 2,9-Dihalogendibenzosuberone

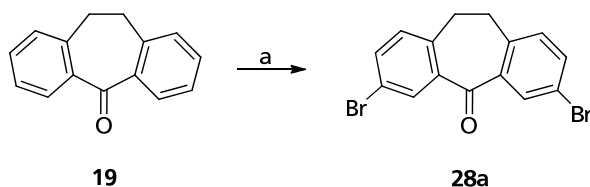
Beim 2,9-Dihalogendibenzosuberoneon (**28**) handelte es sich um eine zentrale Ausgangsverbindung von welcher aus alle weiteren Synthesen durchgeführt wurden. Deshalb wurde versucht Synthesevorschriften zu entwerfen, welche möglichst hohe Ausbeuten an dem gewünschten Produkt lieferten. Zu diesem Zweck wurden mehrere Alternativen zur Bromierung untersucht, um die Verbindung 2,9-Dibromdibenzosuberoneon (**28a**) in höherer Ausbeute als von bisher 20 % zu synthetisieren. Alternativ hierzu wurde die bisher unbekannte Iodierung des Dibenzosuberoneons (**19**) untersucht.

#### 5.1.1. 2,9-Dibromdibenzosuberoneon

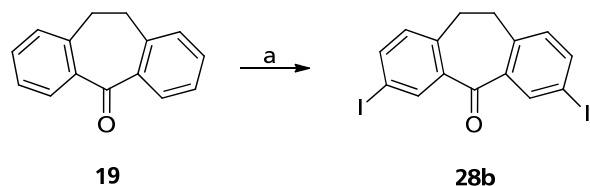
Die zur Steigerung der Ausbeute an 2,9-Dibromdibenzosuberoneon (**28a**) alternativ untersuchten Bromierungen (vgl. Kapitel 4.5) zeigten keine Verbesserung der Ausbeute. Deshalb wurde versucht die vorhandene Vorschrift von WEI und CHEN<sup>23</sup> zu optimieren. Hierfür wurden die Reaktionszeiten stark verkürzt und das erhaltene Rohprodukt, an Stelle der chromatographischen Aufarbeitung, durch zweimalige Umkristallisation aus Essigester:Hexan (EE:Hex) gereinigt. Das gewünschte Produkt **28a** konnte so sauber und mit einer verbesserten Ausbeute von 35 % als feinkristalliner weißer Feststoff (Schema 10) erhalten werden. Die ermittelten <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR Daten entsprachen denen der Literatur.<sup>23,109</sup>

#### 5.1.2. 2,9-Diioddibenzosuberoneon

Da sich die Ausbeuten an bromiertem Produkt **28a** nicht im gewünschten Maße steigern ließen, wurden als Alternative Iodierungsreaktionen (vgl. Kapitel 4.5) untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die Versuche das gewünschte Iodid (**28b**) mittels der Kombinationen Iod/Periodsäure<sup>101</sup> und ICl/Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>99</sup> herzustellen misslangen. Bei der Iodierung mit NIS<sup>100</sup> konnte das 2,9-Diioddibenzosuberoneon (**28b**) durch Umkristallisation aus EE:Hex mit einer

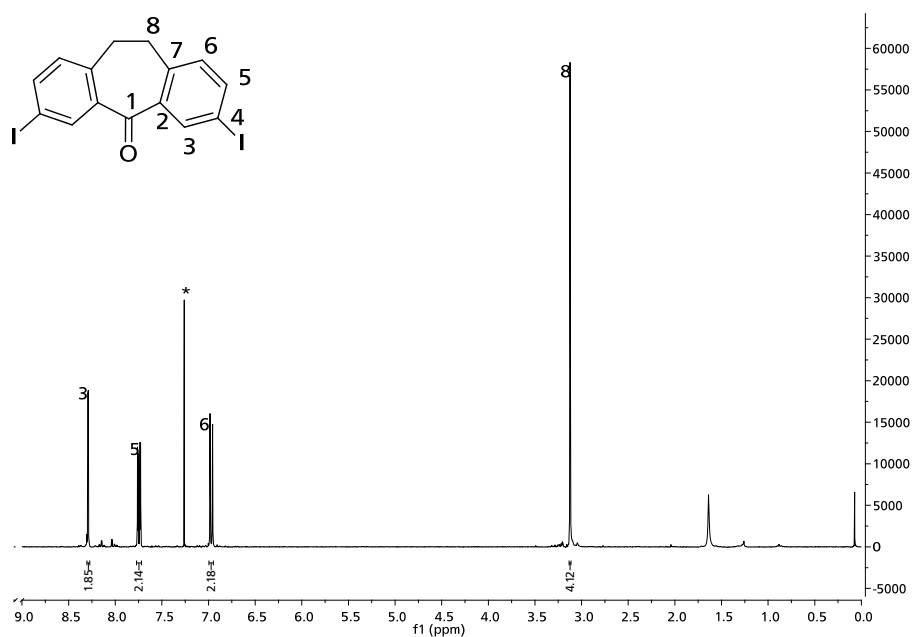


Schema 10: Verwendete Syntheseroute zum 2,9-Dibromdibenzosuberoneon (**28a**); a) Br<sub>2</sub>/AlCl<sub>3</sub>, 0 °C, 35 %.

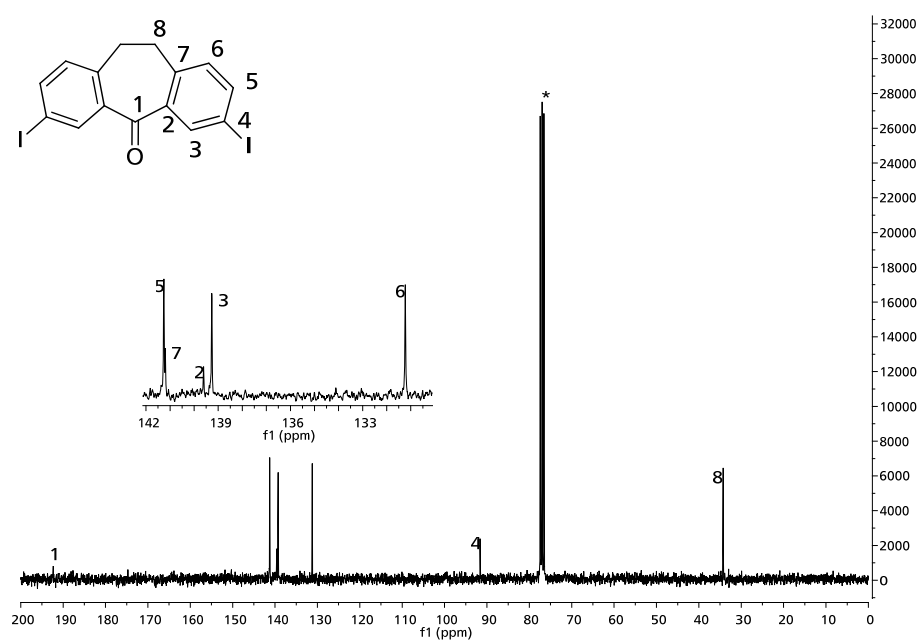


Schema 11: Verwendete Syntheseroute zum 2,9-Diioddibenzosuberoneon (**28b**); a) NIS (**27**), TFMS, RT, 37 %.

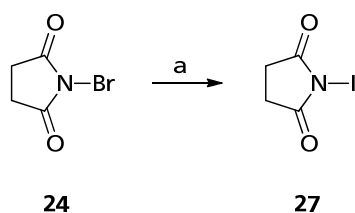
Ausbeute von 37 % als hellbeiger Feststoff erhalten werden (Schema 11). Die Anzahl, Lage, Intensitäten und Multiplizitäten der  $^1\text{H}$ -NMR-Signale entsprachen denen des 2,9-Dibromdibenzosuberons (**28a**) (Abbildung 11), was einen ersten Hinweis auf eine identische Struktur lieferte. Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum (Abbildung 12) ließen sich ebenfalls Parallelen bezüglich Gesamtzahl der Signale sowie die Anzahl der quartären Kohlenstoffe ziehen, so dass das gleiche Substitutionsmuster vorausgesetzt werden konnte. Die Zuordnung der Signale erfolgte darauf aufbauend mittels entsprechender 2D-NMR Experimente, womit diese bisher literaturunbekannte Verbindung vollständig aufgeklärt werden konnte.



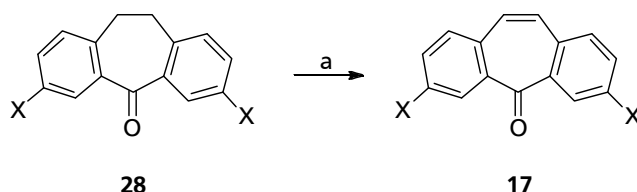
**Abbildung 11:**  $^1\text{H}$ -NMR von 2,9-Diioddibenzosuberon (**28b**) mit Zuordnung in  $\text{CDCl}_3$  (\*); nicht markierte Peaks von rechts nach links: TMS, Wasser.



**Abbildung 12:**  $^{13}\text{C}$ -NMR von 2,9-Diioddibenzosuberone (**28b**) mit Zuordnung in  $\text{CDCl}_3$  (\*).



**Schema 12:** Synthese des verwendeten NIS (**27**); a) NBS (**24**),  $\text{I}_2$ ,  $\text{CCl}_4$ ,  $50\text{ }^\circ\text{C}$ , 65 %.



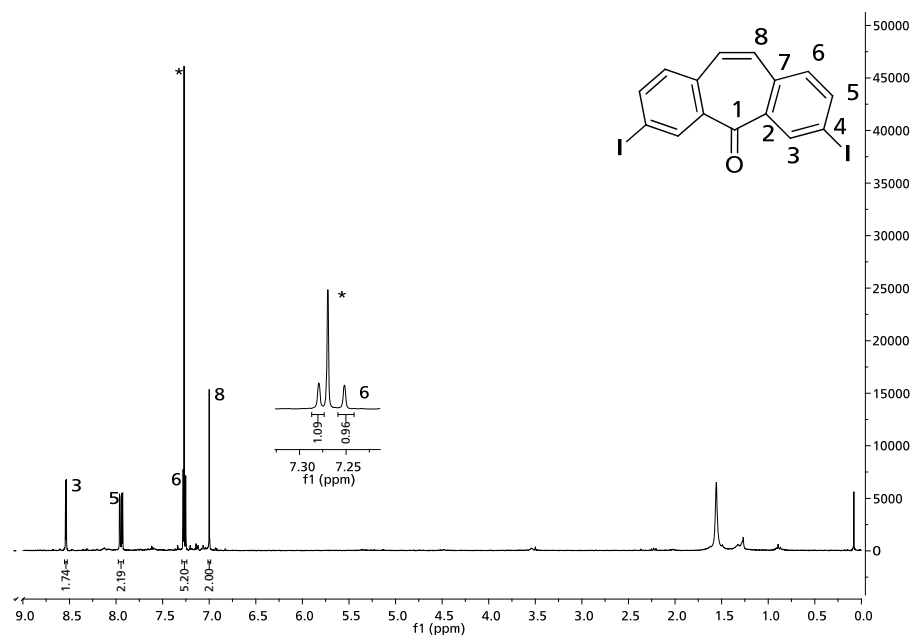
**Schema 13:** Verwendete Syntheseroute zum 2,9-Dihalogendibenzosuberanon; a)  $\text{PCl}_5$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $100\text{ }^\circ\text{C}$ , (X = Br, **28a**  $\rightarrow$  **17a**, 48 %; X = I, **28b**  $\rightarrow$  **17b**, 52 %)

Die Qualität des käuflichen NISs erwies sich im Laufe der Synthesen als unzureichend für das gewünschte Ergebnis, weshalb in Anlehnung an die Literatur<sup>110</sup> weiteres NIS selbst synthetisiert wurde. Hierbei wurde das Augenmerk auf die Reduzierung der Verwendung von  $\text{CCl}_4$  sowie die Freisetzung des entstehenden Iodmonobromids gelegt. Nach der so modifizierten Methode wurde eine Ausbeute von 65 % eines weißen Feststoffes erhalten (Schema 12). Die durch EI-MS ermittelte Masse stimmte mit der für NIS berechneten überein.

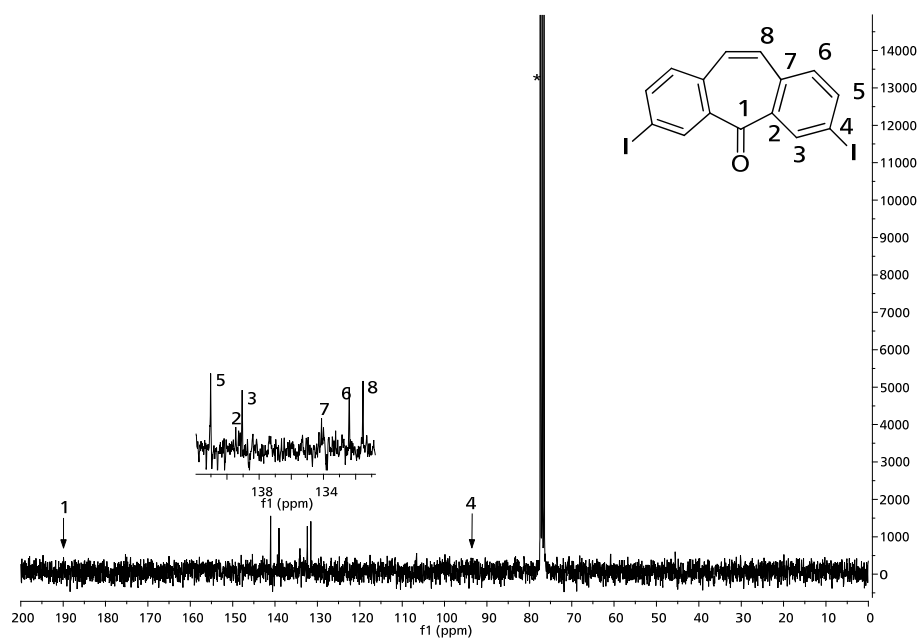
## 5.2. Synthese der 2,9-Dihalogendibenzosuberonenone

In Kombination der Methode nach WEI und CHEN und der Vorschrift von SCHMUCK wurden zuerst die Reaktionsdauer und Temperatur zur Herstellung des 2,9-Dihalogendibenzosuberens (**17**) modifiziert. Während der Reaktion ging dabei das Edukt (**28**) vollständig in Lösung und die Lösung färbte sich gelb-grün. Das erhaltene Rohprodukt besaß eine grünliche Farbe und war von klebriger Konsistenz. Zusätzlich wurden die Hydrolyse – mit feuchtem Aceton – und anschließende Aufarbeitung – durch Umkristallisation aus Dichlormethan:Hexan (DCM:Hex) – modifiziert. Dies vereinfachte die Gewinnung und verbesserte die Ausbeute an 2,9-Dibromdibenzosuberanon (**17a**) von 26 % auf 48 %. Das Produkt fiel dabei als ein hellbeiges feinkristallines Produkt an. Die ermittelten NMR spektroskopischen Daten entsprachen denen der Literatur.<sup>23,109</sup>

Bei Verwendung des iodierten Edukts **28b** wurden 52 % des entsprechenden Produktes **17b** mit ähnlichem Aussehen erhalten. Auch hier stimmten die Anzahl, Lage, Intensitäten und Multiplizitäten der  $^1\text{H}$ -Signale mit denen des 2,9-Dibromdibenzosuberens (**17a**) überein (Abbildung 13). Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum (Abbildung 14) sah man auf Grund der schlechten Löslichkeit die zugehörigen quartären Kohlenstoffe nur bei starker Vergrößerung. Die Zuordnung der Signale erfolgte deshalb mittels entsprechender 2D-NMR Experimente, womit auch diese bisher literaturunbekannte Verbindung aufgeklärt wurde.



**Abbildung 13:**  $^1\text{H}$ -NMR von 2,9-Diioddibenzosuberanon (**17b**) mit Zuordnung in  $\text{CDCl}_3$  (\*); nicht markierte Peaks von rechts nach links: TMS, Wasser.



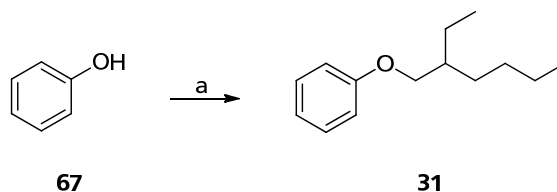
**Abbildung 14:**  $^{13}\text{C}$ -NMR von 2,9-Diioddibenzosuberanon (**17b**) mit Zuordnung in  $\text{CDCl}_3$  (\*).

Da die Synthese der Dibromspezies **17a** für die im Folgenden durchgeführten Versuche in diesem Kapitel einfacher war, wurden alle Experimente zuerst mit dieser durchgeführt. Bei gelingen sollten sie dann auf das Iodderivates **17b** übertragen werden.

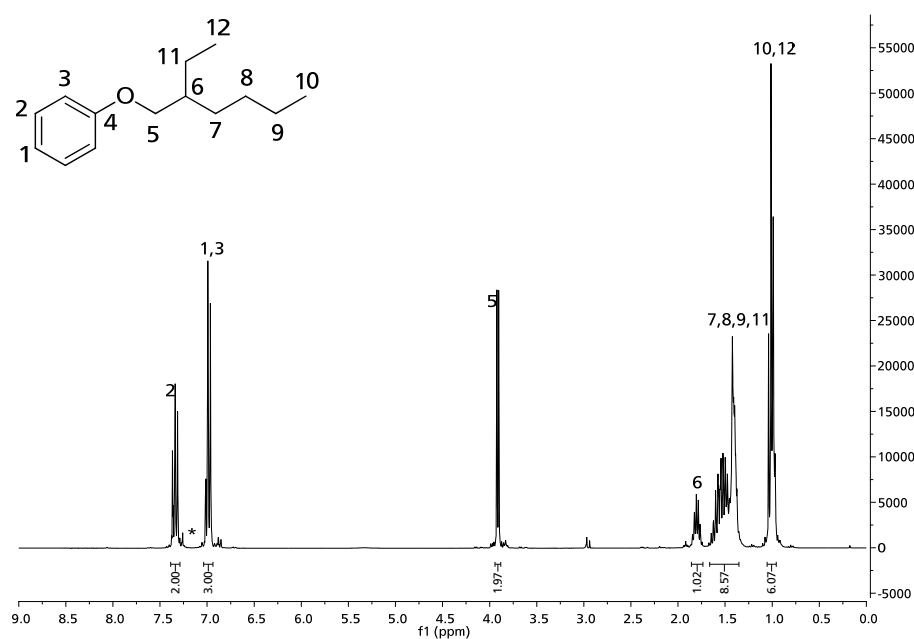
### 5.3. Arylroute

Für den in Kapitel 4.2 beschriebenen einstufigen Syntheseweg wurden die kommerziell erhältlichen Verbindungen 1-Phenyl-*n*-decan (**29**), 1-Phenyl-*n*-octan (**30**) sowie das selbst synthetisierte (2-Ethylhexyloxy)benzol (**31**) getestet. Zur Herstellung des Ethers **31** wurde das in Kapitel 4.4 erwähnte Standardverfahren in Verbindung mit 2-Ethylhexylbromid (**32**) verwendet. Dabei wurde eine Ausbeute von 53 % erzielt. Das Protonenspektrum zeigte die für den 2-Ethylhexyloxyrest typischen vier Signalen im Alkylbereich mit den Intensitäten 6, 8, 1 und 2 (Abbildung 15, von rechts), sowie die für monosubstituierte Aromaten üblichen Signale mit den Intensitäten 2 und 3. Die Zuordnung der Protonen- und Kohlenstoffsignale erfolgte durch Vergleich mit einer Inkrementrechnung, welche den Erfolg der Synthese bestätigte.

Erste Versuche zur einstufigen Reaktionsführung wurden mit den Alkyl- und Alkoxybenzolen **29-31** in Substanz mit AlCl<sub>3</sub> durchgeführt. Dabei zeigte sich weder bei RT noch bei Erhöhung der Reaktionstemperatur bis 100 °C sowie Verlängerung der Reaktionszeit ein signifikanter Umsatz. Alle darauf folgenden Versuche mit anderen Lewisäuren – wie Eisen(III)-chlorid und Bortrifluoridetherat – unter gleichen Bedingungen lieferten ebenfalls kein Ergebnis. Da sich das Bromdibenzosuberanon **17a** bei den Reaktionen nie vollständig in den anderen Edukten löste, wurden als inerte Lösemittel Nitromethan und Nitrobenzol zugegeben. Dabei wurden die Nitrobenzolanätze bis 160°C geheizt, da hierbei noch keine Zersetzung der Edukte direkt beobachtet werden konnte. Trotzdem konnte auch dabei kein Produkt nachgewiesen werden.

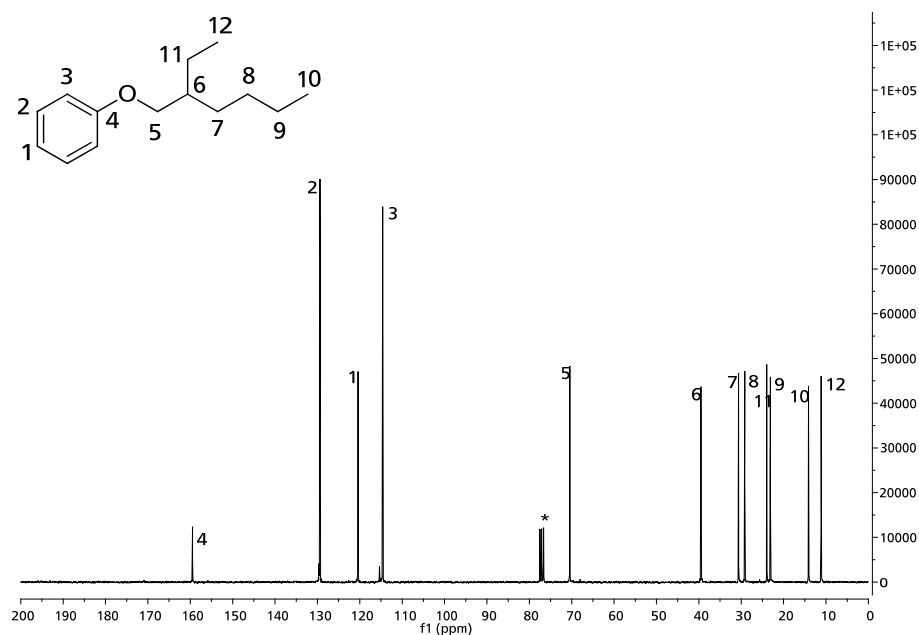


**Schema 14:** Synthese von (2-Ethylhexyloxy)benzol (**31**); a) 2-Ethylhexylbromid(**32**), K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMF, rf, 53 %.

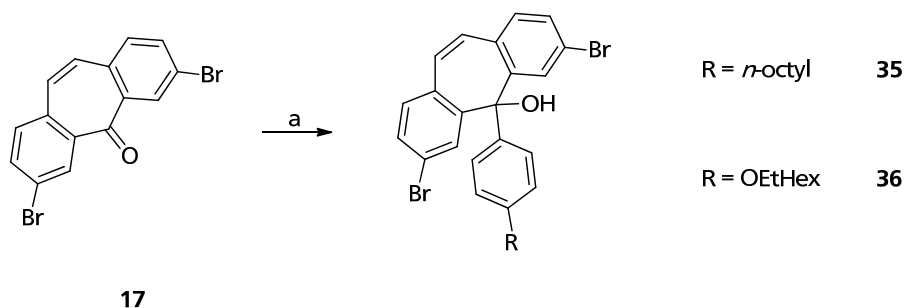


**Abbildung 15:** <sup>1</sup>H-NMR von (2-Ethylhexyloxy)benzol (**31**) mit Zuordnung in CDCl<sub>3</sub> (\*).





**Abbildung 16:**  $^{13}\text{C}$ -NMR von (2-Ethylhexyloxy)benzol (**31**) mit Zuordnung in  $\text{CDCl}_3$  (\*).



**Schema 15:** Synthese der *tert*-Alkohole **35** und **36** ; a) 1-(4-Bromphenyl)-*n*-octan (**33**) (bzw. 1-Brom-4-(2-ethylhexyloxy)benzol (**34**)), *n*-BuLi, THF,  $-78^\circ\text{C}$ .

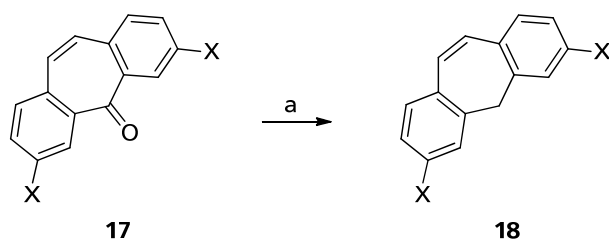
Auch die Verwendung von Protonensäuren, wie Methansulfonsäure oder Eaton's-Reagenz, ermöglichte es nicht eine 11,11-diarylsubstituierte Verbindung direkt herzustellen.

Zur Untersuchung des zweistufigen Syntheseweges wurden die kommerziell erhältliche Substanz 1-(4-Bromphenyl)-*n*-octan (**33**) und die Verbindung 1-Brom-4-(2-ethylhexyloxy)benzol (**34**) verwendet, da ihre unbromierten Varianten **30** und **31** schon zur Verfügung standen. Die Reaktivität des Dibenzosuberens **17a** gegenüber den Magnesiumorganen von **33** und **34** erwies sich in den durchgeführten Experimenten aber als zu gering. Deshalb wurde auf die Lithiumorganen zurückgegriffen. Auf diese Weise konnten die intermediären tertiären (*tert.*) Alkohole **35** und **36** erhalten werden (Schema 15), welche als Rohprodukt in der weiteren Reaktion zur Diarylverbindung eingesetzt wurden. Es konnte aber in den anschließenden Experimenten auch kein Produkt isoliert werden. Dabei wurden die gleichen Bedingungen wie bei der einstufigen Reaktionsführung getestet.

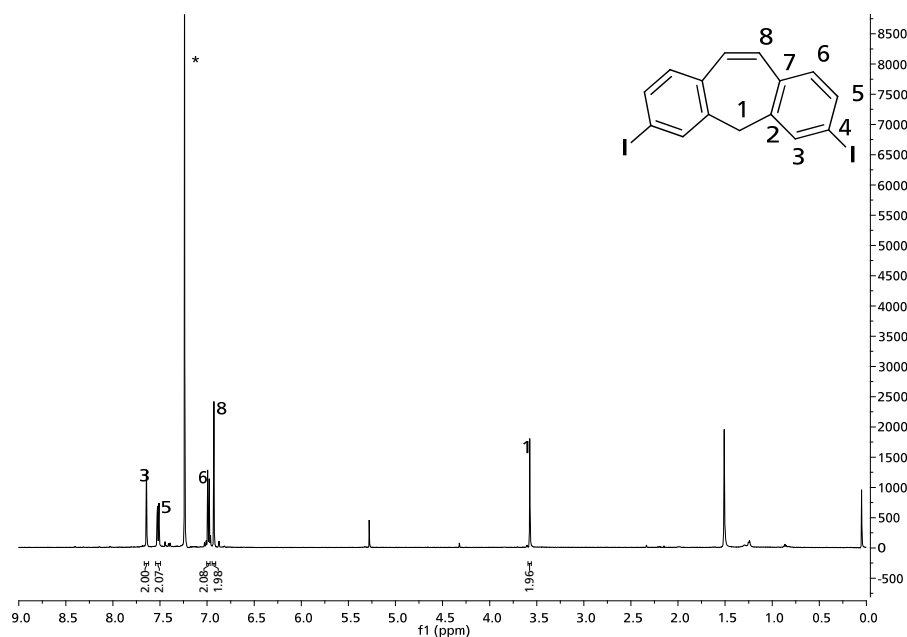
## 5.4. Alkylroute

In Kombination der Vorschriften von WEI und CHEN sowie von SCHMUCK wurde das Dibenzosuberanon **17** mit Al $i$ OPr unter Argon erhitzt, wobei eine klare Flüssigkeit zu refluxieren begann. Der nach entfernen der Flüssigkeit erhaltene Rückstand lieferte nach der Umkristallisation für das bromierte Edukt **17a** eine Ausbeute von 65,7 % an Produkt **18a** als hellbeigen Feststoffs. Die dafür ermittelten  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Daten entsprachen dabei denen der Literatur.<sup>23</sup> Für das iodierte Edukt **17b** konnte eine Ausbeute von 69,2 % an Produkt **18b** erhalten werden, welches ebenfalls hellbeige gefärbt war (Schema 16). Die Anzahl, Lage, Intensitäten und Multiplizitäten der  $^1\text{H}$ -Signale entsprachen dabei denen des 2,9-Dibromdibenzosuberens (**18a**) (Abbildung 17), was einen ersten Hinweis auf eine identische Struktur lieferte. Im  $^{13}\text{C}$ -Spektrum (Abbildung 18) ließen sich ebenfalls Parallelen bezüglich Gesamtzahl der Signale sowie die Anzahl der quartären Kohlenstoffe ziehen, so dass das gleiche Substitutionsmuster vorausgesetzt werden konnte. Die Zuordnung der Signale erfolgte darauf aufbauend mittels entsprechender 2D-NMR Experimente, womit diese bisher literaturunbekannte Verbindung aufgeklärt werden konnte.

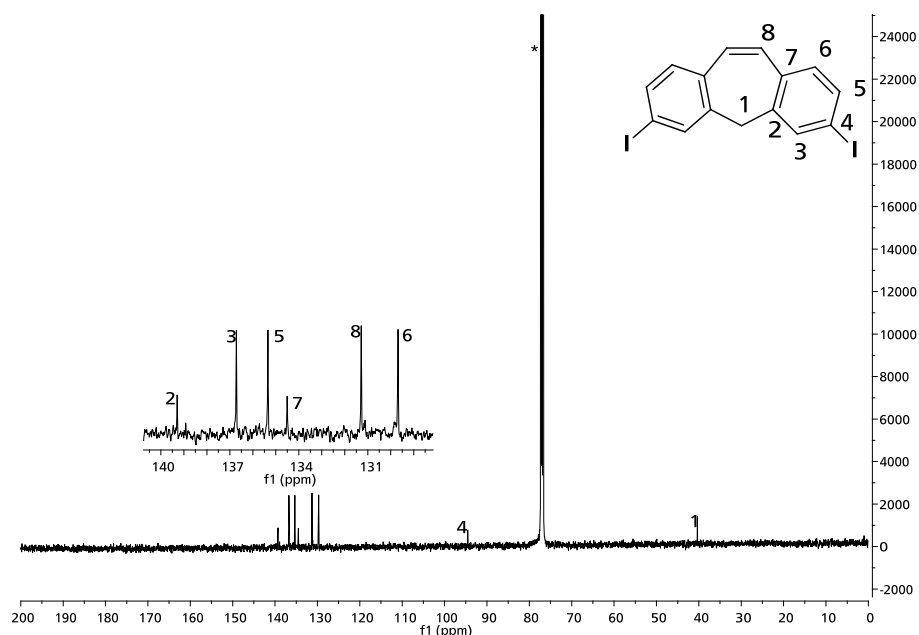
Auf Grund der in Kapitel 4.3 getroffenen Überlegungen wurden als Base/Lösemittelkombina



**Schema 16:** Verwendete Syntheseroute zum 2,9-Dihalogendibenzosuberene; a) Al( $i$ -OPr) $_3$ , 100 °C, (X = Br, **17a**  $\rightarrow$  **18a**, 65,7 %; X = I, **17b**  $\rightarrow$  **18b**, 69,2 %)



**Abbildung 17:**  $^1\text{H}$ -NMR von 2,9-Diioddibenzosuberene (**18b**) mit Zuordnung in  $\text{CDCl}_3$  (\*); nicht markierte Peaks von rechts nach links: TMS, Wasser, DCM.



**Abbildung 18:** <sup>13</sup>C-NMR von 2,9-Diioddibenzosuberanon (**18b**) mit Zuordnung in CDCl<sub>3</sub> (\*).

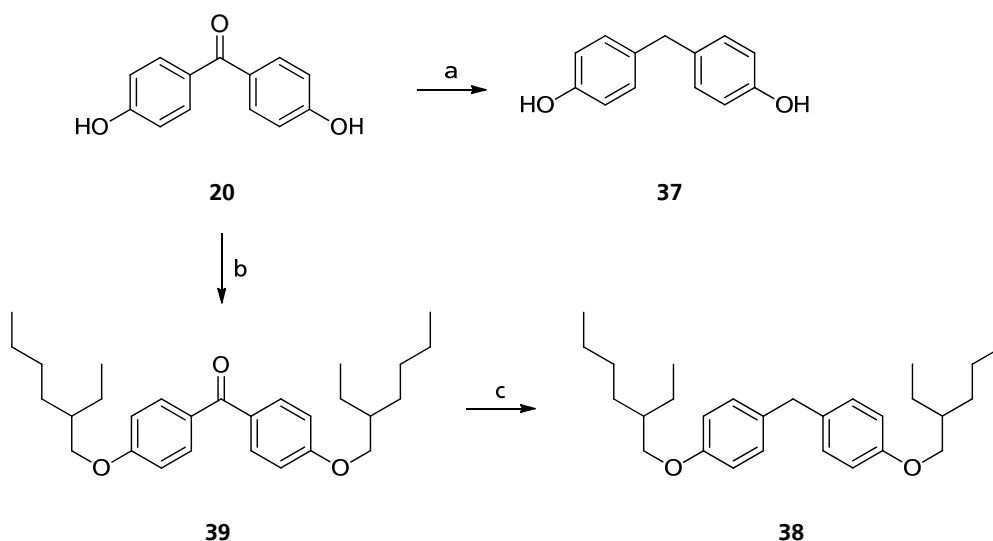
tionen Kaliumhydroxid (KOH)/Dimethylsulfoxid (DMSO) ( $pK_a = 31,4$ ),<sup>111</sup> Lithiumdiisopropylamid (LDA)/Tetrahydrofuran (THF) ( $pK_a = 36$ )<sup>112</sup> und Natriumamid/THF ( $pK_a = 41$ , in DMSO)<sup>74</sup> getestet. Dabei war die Verwendung von THF als Lösemittel in den späteren Experimenten der schlechten Löslichkeit des Eduktes **18** in DMSO geschuldet. In einem typischen Versuch wurde zuerst die Base im Lösemittel gelöst und anschließend das Edukt **18** zugegeben. Nach Ablauf der ersten Reaktionszeit wurde dann das Alkylhalogenid **32** langsam zugetropft und nach Ablauf einer zweiten Reaktionszeit aufgearbeitet. In den Experimenten wurde neben den Reaktionszeiten auch die Reaktionstemperatur – im Bereich von  $-78^\circ\text{C}$  bis Raumtemperatur (RT) für LDA, von RT bis  $100^\circ\text{C}$  für KOH und von RT bis reflux für NaNH<sub>2</sub> – variiert. Bei Erhöhung der Temperatur bis zum maximal angegebenen Wert konnte mit jeder Base eine Farbveränderung der Suspension zu violett beobachtet werden. Diese blieb aber auch nach der Zugabe des Alkylhalogenids 2-Ethylhexylbromid (**32**) und nach längerer Reaktionszeit bestehen. Nach der Aufarbeitung konnte aus keiner Reaktion Produkt isoliert werden. Als Ursache wurde eine langsame Deprotonierung, als Konkurrenz zur Substitutionsreaktion der Base mit dem Alkylhalogenid, vermutet, weshalb längere Deprotonierungszeiten versucht wurden. Diese führten aber ebenfalls zu keinem isolierbaren Produkt. Als letzte Möglichkeit wurde versucht die doppelte Substitution in zwei direkt aufeinander folgenden Deprotonierungs-/Substitutions-Schritten durchzuführen. Dies führte aber ebenfalls nicht zum gewünschten Produkt, weshalb diese Route nicht weiter verfolgt wurde.

## 5.5. Exomethylenroute

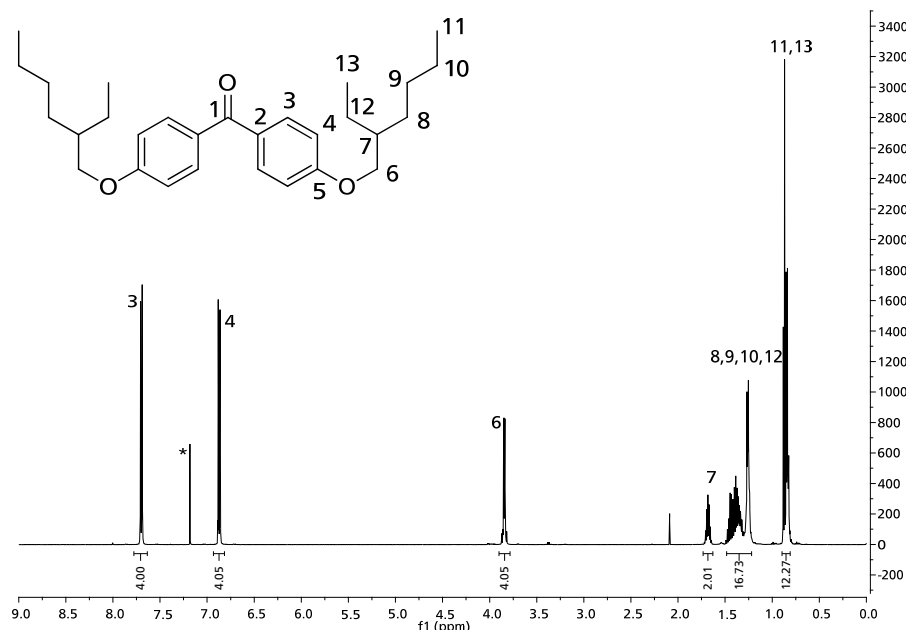
Die Synthese alkoxy-substituierter Diphenylmethane war ausgehend vom 4,4'-Dihydroxybenzophenon (**20**) über die Reduktion als ersten Schritt mit anschließender Veretherung mittels KOH/DMSO schon in der Literatur bekannt.<sup>113</sup> Mittels der entsprechenden Vorschrift konnte das Bis(4-hydroxyphenyl)methan (**37**) quantitativ erhalten werden (Schema 17, a). Im

Weiteren konnte aber weder nach der Literaturvorschrift noch nach der verwendeten Standardmethode zur Veretherung das gewünschte Bis(4-(2-ethylhexyloxy)phenyl)methan (**38**) erhalten werden.

Aus diesem Grund wurde alternativ zuerst das Dihydroxybenzophenon **20** mittels der Standardvorschrift zum 4,4'-Di(2-ethylhexyloxy)benzophenon (**39**) verethert (Schema 17, b). Die Aufarbeitung musste dabei dem Edukt **20** entsprechend angepasst werden. Der Benzophenonether **39** fiel dabei als farbloses, trübes Öl mit einer Ausbeute von 99 % an. Das Protonenspektrum zeigte das typische Aufspaltungsmuster für den 2-Ethylhexyloxyrest im Alkylbereich und für *para*-substituierte Aromaten. Abweichungen der Intensitätenverhältnisse im Alkylbereich waren dabei auf Reste von Lösemittel (Lsm.) und Wasser zurückzuführen. Die



**Schema 17:** Synthese des Bis(4-(2-ethylhexyloxy)phenyl)methans (**38**); a)  $\text{NaBH}_3\text{CN}$ , MeOH, RT, pH = 2, quant.; b) 2-Ethylhexylbromid (EHBr),  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , DMF, 140 °C, 99 %; c)  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{LiAlH}_4$ , Ether, RT, 94 %.



**Abbildung 19:**  $^1\text{H}$ -NMR von 4,4'-Di(2-ethylhexyloxy)benzophenon (**39**) mit Zuordnung in  $\text{CDCl}_3$  (\*).

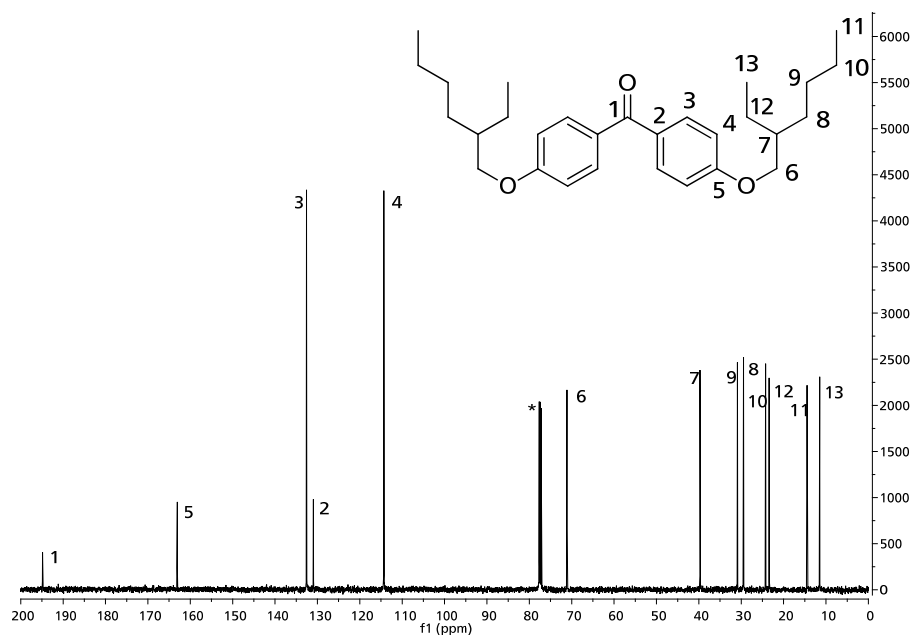


Abbildung 20:  $^{13}\text{C}$ -NMR von 4,4'-Di(2-ethylhexyloxy)benzophenon (**39**) mit Zuordnung in  $\text{CDCl}_3$  (\*).

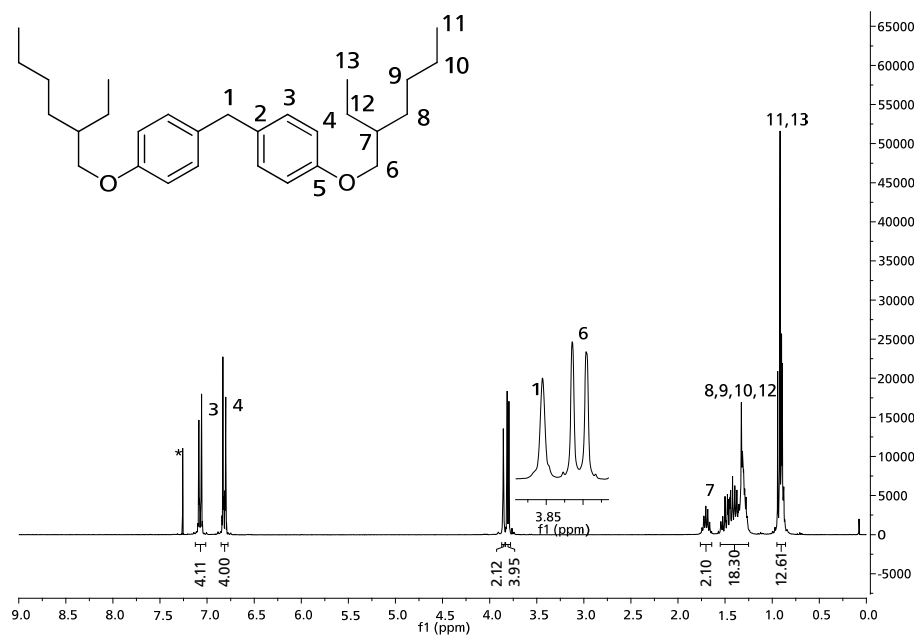
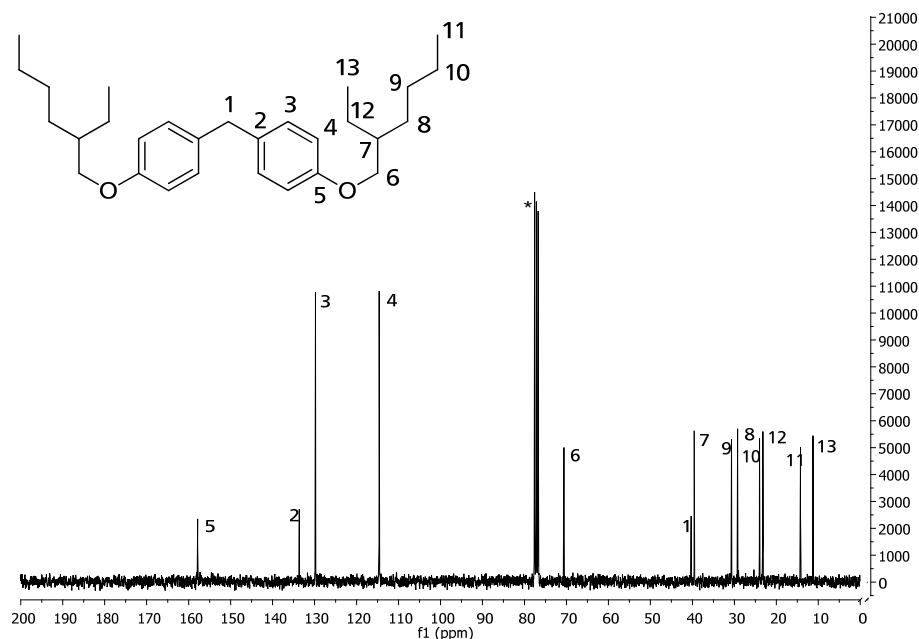


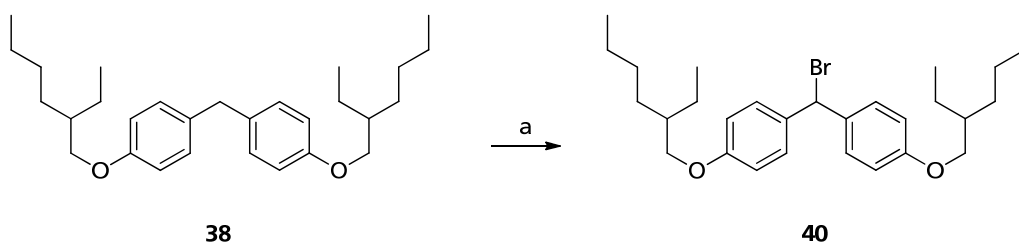
Abbildung 21:  $^1\text{H}$ -NMR von Bis(4-(2-ethylhexyloxy)phenyl)methan (**38**) mit Zuordnung in  $\text{CDCl}_3$  (\*).

Zuordnung der Protonen und Kohlenstoffsignale erfolgte durch entsprechende 2D-NMR Experimente, wodurch sich der Syntheserfolg bestätigen ließ.

Die anschließende Reduktion verlief unter Verwendung von wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  mit  $\text{LiAlH}_4$  in Ether. Sie lieferte das gewünschte Bis-(4-(2-ethylhexyloxy)phenyl)methan (**38**) als ebenfalls farbloses, trübes Öl mit einer Ausbeute von 94 % (Schema 17, c). Die Verschiebung der aromatischen Signale, im Vergleich zum Eduktspektrum, sowie das Erscheinen eines neuen Signals mit der Intensität zwei deuteten auf einen Erfolg der Synthese hin, welcher durch 2D-NMR Experimente bestätigt werden konnte.



**Abbildung 22:**  $^{13}\text{C}$ -NMR von Bis(4-(2-ethylhexyloxy)phenyl)methan (**38**) mit Zuordnung in  $\text{CDCl}_3$  (\*).



**Schema 18:** Synthese von Brom-bis-(4-(2-ethylhexyloxy)phenyl)methan (**40**); a) NBS, AIBN, Tetra, RT→rf, 57 %.

Das so erhaltene Diphenylmethan **38** wurde dann lithiiert, wobei sich die Lösung dunkelrot färbte, und mit dem Dibenzosuberanon **17a** zur Reaktion gebracht. Der so erhaltene Alkohol wurde in Essigsäureanhydrid aufgenommen, mit katalytischen Mengen konzentrierter (konz.) Schwefelsäure versetzt und zum Rückfluss erhitzt. Aus dem erhaltenen Rohprodukt ließ sich nach chromatographischer Trennung aber kein Produkt isolieren.

Da die Umsetzung über den Alkohol nicht gelang, wurde auf die WITTIG-Reaktion gewechselt. Hierzu wurde das Brom-bis(4-(2-ethylhexyloxy)phenyl)methan (**40**) mit 57 % Ausbeute mittels radikalischer Bromierung hergestellt. Das  $^1\text{H}$ -NMR des Produktes (Abbildung 23) zeigte dabei, dass sich das Protonensignal der Methylengruppe weiter Tieffeld verschoben und um eins reduziert hatte. Gleiches beobachtete man im  $^{13}\text{C}$ -NMR (Abbildung 24), wozu sich im DEPT-Spektrum zusätzlich das Vorzeichen der Signalintensität änderte. In Verbindung mit 2D-NMR Experimenten konnte daraufhin die Struktur bestätigt werden.

Die folgenden Versuche das benötigte Wittigsalz zu isolieren schlugen aber fehl. Ursache hierfür war die gute Löslichkeit des entstehenden Wittigsalzes in den üblichen Lösemitteln. Dadurch verschob sich das Gleichgewicht der Substitutionsreaktion nicht vollständig auf die Produktseite. Es wurde deshalb versucht – durch die Weiterreaktion zum Ylid mittels Basenzugabe – dieses Gleichgewicht zu Gunsten des Produktes zu beeinflussen. Trotzdem konnte nach

der Umsetzung mit der Carbonylfunktion des Dibromdibenzosuberens **17a** ebenfalls kein Produkt isoliert werden. Als Alternative wurde deshalb versucht auf die WITTIG-HORNER-Variante auszuweichen, welche entsprechende Phosphonsäureester verwendete. Diese werden klassisch mittels der ARBUZOV-Reaktion hergestellt. Hierfür wurde das Diphenylbrommethan **40** im Überschuss an Phosphorigsäureester am Rückfluss erhitzt. Aus vermutlich den gleichen Gründen wie bei der klassischen WITTIG-Reaktion ließ sich aber auch hier nicht das gewünschte Produkt isolieren. Deshalb wurde eine andere Route zur Synthese des Esters

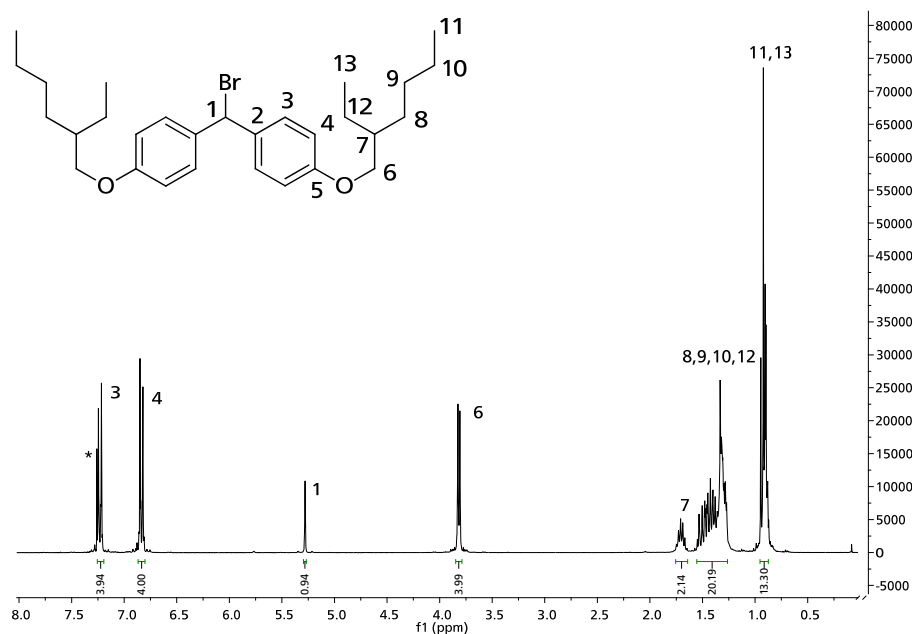


Abbildung 23:  $^1\text{H}$ -NMR von Brom-bis(4-(2-ethylhexyloxy)phenyl) (**40**) mit Zuordnung in CDCl<sub>3</sub> (\*).

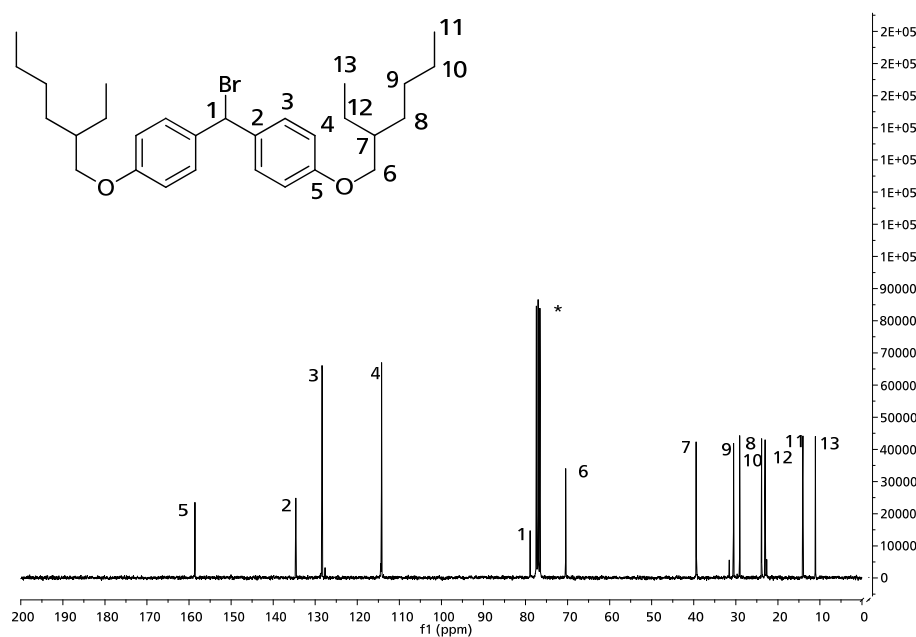


Abbildung 24:  $^{13}\text{C}$ -NMR von Brom-bis(4-(2-ethylhexyloxy)phenyl) (**40**) mit Zuordnung in CDCl<sub>3</sub> (\*).

---

gesucht, welche keine Substitutionsreaktion verwendete. Hierbei wurde zunächst das Diphenylmethan **38** bei -78 °C mit *n*-BuLi deprotoniert, wobei sich die Lösung wieder dunkelrot färbte. Zu der so erhaltenen Lithiumspezies wurde ein Überschuss an Chlordiphenylphosphin-oxid (**41**) schnell zugespritzt, worauf sich die Reaktionsmischung wieder entfärbte. Das isolierte Rohprodukt zeigte im Nachhinein in der Dünnschichtchromatographie (DC)-Kontrolle keinen Refraktionsunterschied zum eingesetzten Edukt. Ein <sup>31</sup>P-NMR zeigte zusätzlich kein Signal für das Vorhandensein eines Phosphorkerns. Mehrfache Wiederholung der Reaktion sowie die Verwendung des weniger gehinderten Chlordiethoxyphosphinoxids (**42**) lieferten jedes Mal kein Phosphorsignal im Roh-NMR. Deshalb wurde diese Route verworfen.

## 5.6. Biphenylroute

### 5.6.1. Modifikation vom 2-Brombiphenyl

Die Versuche, mittels FRIEDEL-CAFTS-Alkylierung ein substituiertes Brombiphenyl herzustellen, lieferten alle nur vielfältige Produktgemische. Diese ließen sich weder durch Destillation noch durch chromatographische Methoden trennen. Deshalb wurde auf die FRIEDEL-CAFTS-Acylierung gewechselt, da hier die Reaktivität des Aromaten durch Einführung der Carbonylfunktion gesenkt wird und so Folgesubstitutionen unwahrscheinlicher werden. Durchgeführt wurden die Experimente in Substanz und in den Lösemitteln Nitrobenzol und -methan. Zusätzlich wurde neben der Temperatur, die verwendete Lewissäure sowie die Reaktionszeit variiert (vgl. Kapitel 5.3). Im besten Fall konnte nach 48 h Reaktionszeit, mit AlCl<sub>3</sub> und in siedendem Nitromethan im Roh-NMR ein monosubstituiertes Produkt nachgewiesen werden, welches aber für weitere Reaktionen uninteressant war. Deshalb wurde diese Route nicht mehr weiterverfolgt.

### 5.6.2. Modifikation von Biphenyl

Experimente zur direkten FRIEDEL-CAFTS-Alkylierung des Biphenylbausteins **22** sind für tert.-Butylreste allgemein literaturbekannt. Dabei erfolgt die Anlagerung selektiv zuerst in der 4,4'-Position. Eine Übertragung auf die Alkylierung mit 2-Ethylhexylbromid (**32**) war aber nicht erfolgreich. Als Alternative ließ sich in der Literatur die nickelvermittelte KUMADA-Kupplung zur selektiven Herstellung alkylierter Aromaten finden. Durch Übertragung auf denn hier verwendeten 2-Ethylhexylrest konnte aber nur ein Produktgemisch isoliert werden. Da dieses aber weder durch chromatographische Methoden noch mittels Destillation getrennt werden konnte, wurde diese Route ebenfalls verworfen. Anwendung der FRIEDEL-CAFTS-Acylierung lieferte – wie im Fall des 2-Brombiphenyls (**21**) – als Produkt nur eine monosubstituierte Verbindung, so dass diese Route auch nicht weiter verfolgt wurde.

### 5.6.3. Totalsynthese des Biphenylbausteins

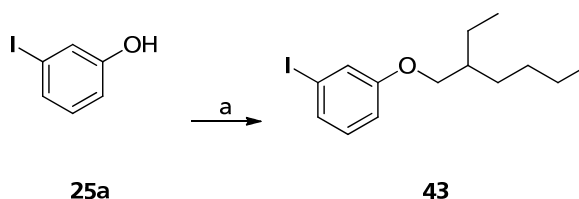
Das käufliche 3-Iodphenol (**25a**) bot im Vergleich zum Catechol **26** einen schnelleren Zugang zu einem alkoxy-substituierten Biphenyl, da hier ein Halogenierungsschritt entfiel. Deshalb wurde zuerst diese Route untersucht.



### 3-Iodphenol

Ausgehend vom entsprechenden Alkohol **25a** wurde mittels der Standardvorschrift zur Veretherung zuerst die Verbindung 1-(2-Ethylhexyloxy)-3-iodbenzol (**43**) als farblose Flüssigkeit mit 44 % Ausbeute erhalten (Schema 19). Im  $^1\text{H}$ -NMR des Produktes fielen die Signale der Protonen an den Positionen eins und drei zusammen, wie die Expansion des Spektrums zeigt (Abbildung 25). Zusätzlich zeigte das Spektrum die für den 2-Ethylhexyloxy-rest typische Aufspaltung. Die Zuordnung der Signale im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR (Abbildung 26) erfolgte durch entsprechende 2D-NMR Experimente, welche den Erfolg der Synthesen belegten.

Von den in Kapitel 4.5 aufgeführten Reaktionen zur Synthese symmetrischer Biphenyle, bot die katalytische Variante der YAMAMOTO-Kupplung einen einfachen und schonenden Zugang zu dem gewünschten Produkt 3,3'-Di(2-ethylhexyloxy)biphenyl (**44**). Nach der Aufarbeitung ließen sich aber nur geringe Mengen entstandenes Biphenyl nachweisen. Da die Ausbeute an Biphenyl **44** nicht zufriedenstellend war, wurde als Alternative die ULLMANN-Kupplung untersucht. Nach chromatographischer Aufarbeitung konnte das Produkt 3,3'-Di(2-ethylhexyloxy)-biphenyl (**44**) mit einer Ausbeute von 86 % als braun-rotes Öl (Schema 20) isoliert werden. Im Vergleich zum Eduktspektrum (Abbildung 25) konnte man eine Verschiebung der aromatischen Signale unter Beibehaltung des Substitutionsmusters beobachten (Abbildung 27).



Schema 19: Synthese von 1-(2-Ethylhexyloxy)-3-iodbenzol (**43**); a) 2-Ethylhexylbromid,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , DMF,  $140^\circ\text{C}$ , 44 %.

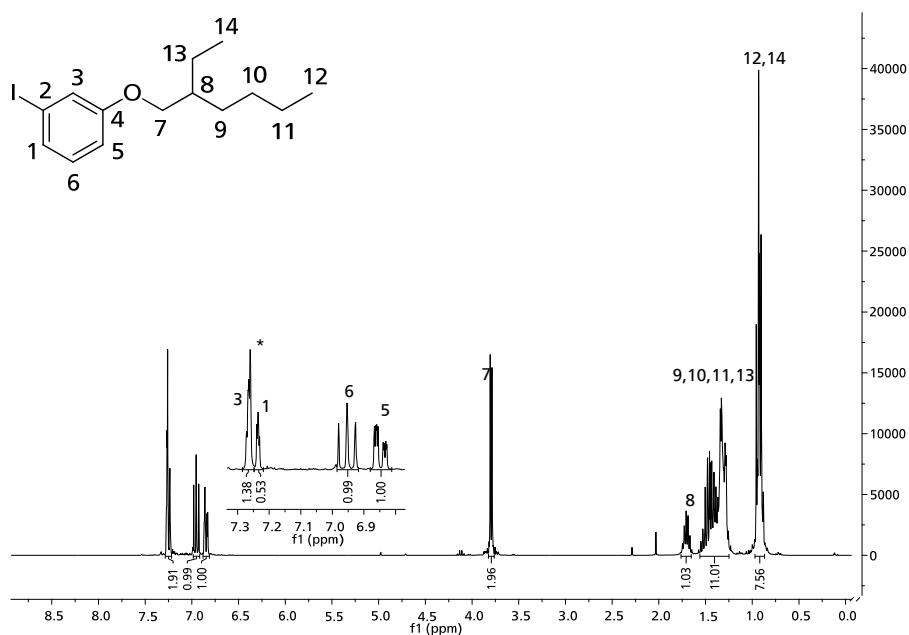


Abbildung 25:  $^1\text{H}$ -NMR von 1-(2-Ethylhexyloxy)-3-iodbenzol (**43**) mit Zuordnung in  $\text{CDCl}_3$  (\*).

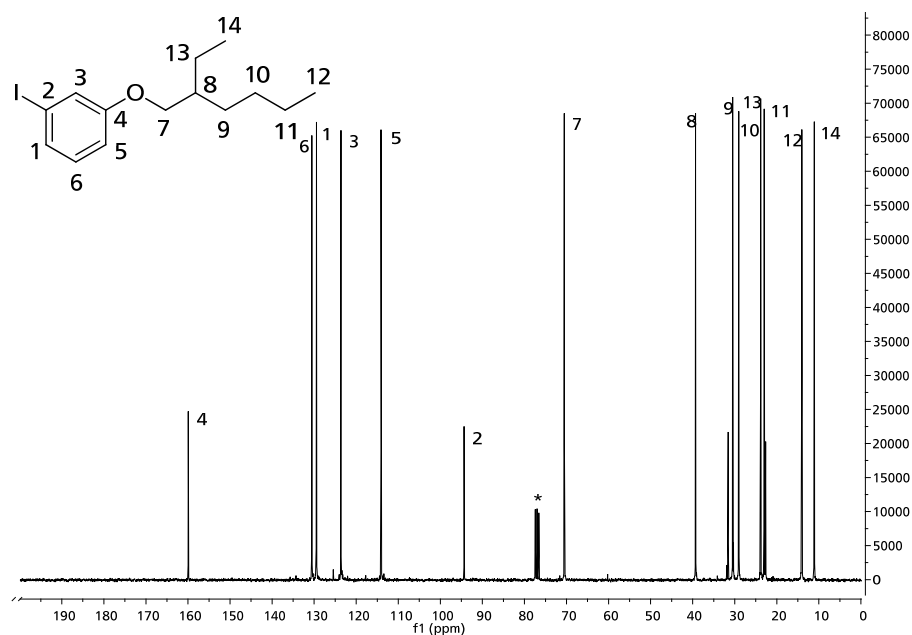
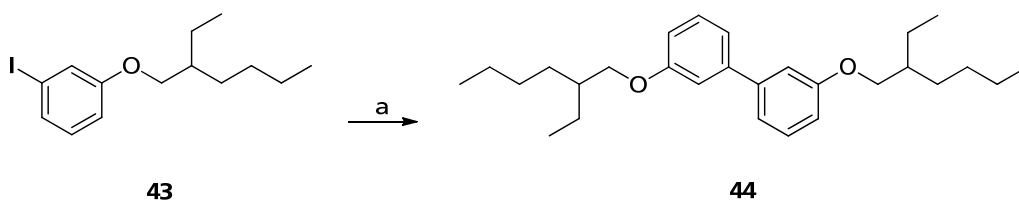


Abbildung 26:  $^{13}\text{C}$ -NMR von 1-(2-Ethylhexyloxy)-3-iodbenzol (**43**) mit Zuordnung in  $\text{CDCl}_3$  (\*).



Schema 20: Synthese von 3,3'-Di(2-ethylhexyloxy)biphenyl (**44**); a) Cu, 260 °C, 86 %.

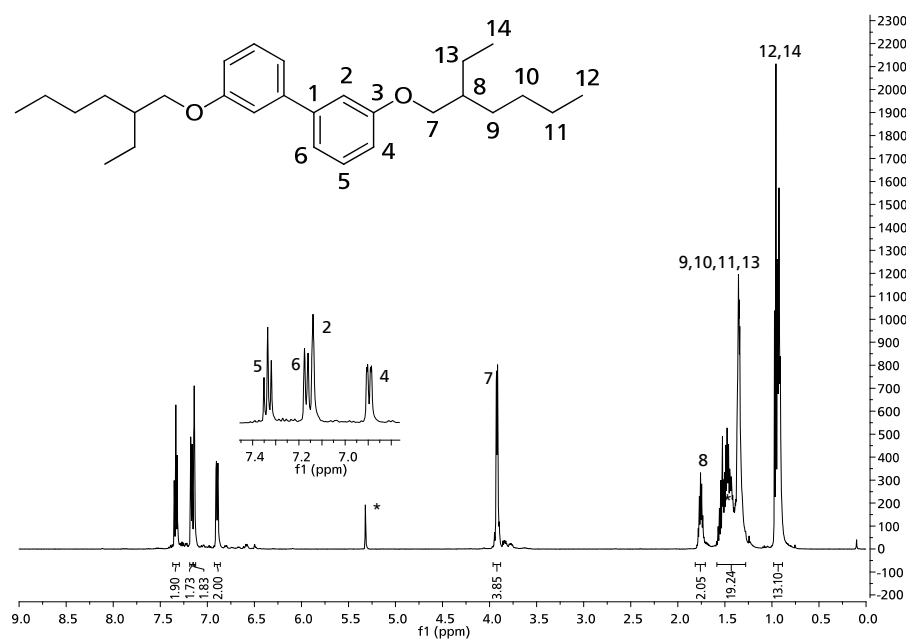
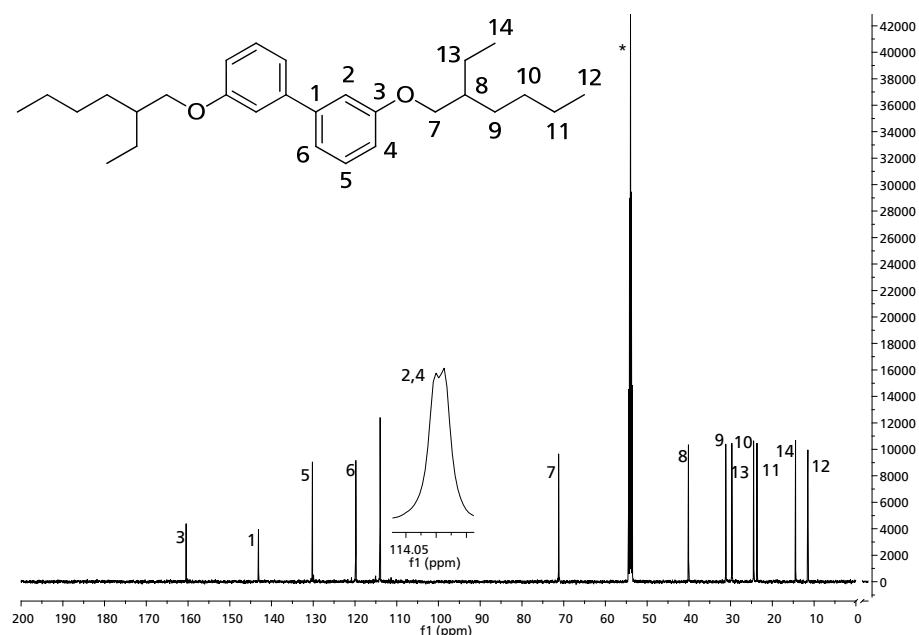


Abbildung 27:  $^1\text{H}$ -NMR von 3,3'-Di(2-ethylhexyloxy)biphenyl (**44**) mit Zuordnung in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (\*).



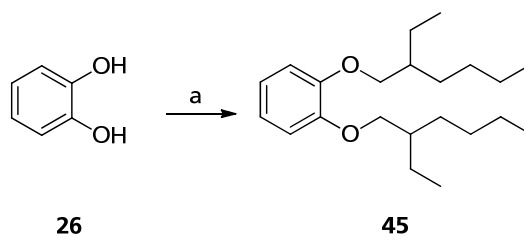
**Abbildung 28:**  $^{13}\text{C}$ -NMR von 3,3'-Di(2-ethylhexyloxy)biphenyl (**44**) mit Zuordnung in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (\*).

Gleichzeitig verschwand das Signal des Iodkohlenstoffs im  $^{13}\text{C}$ -NMR (Abbildung 28). Dies lieferte einen ersten Hinweis auf das Gelingen der Synthese. Da die Kohlenstoffbindung zwischen den Positionen eins und eins-Strich nicht anhand von 2D-NMR Experimenten nachgewiesen werden konnte, wurde zusätzlich ein EI-Massenspektrum aufgenommen. Dieses zeigte bei 410 den Molekülpeak, welcher mit der berechneten Masse für das Molekül **44** übereinstimmte. Womit der Erfolg der Synthese bewiesen war.

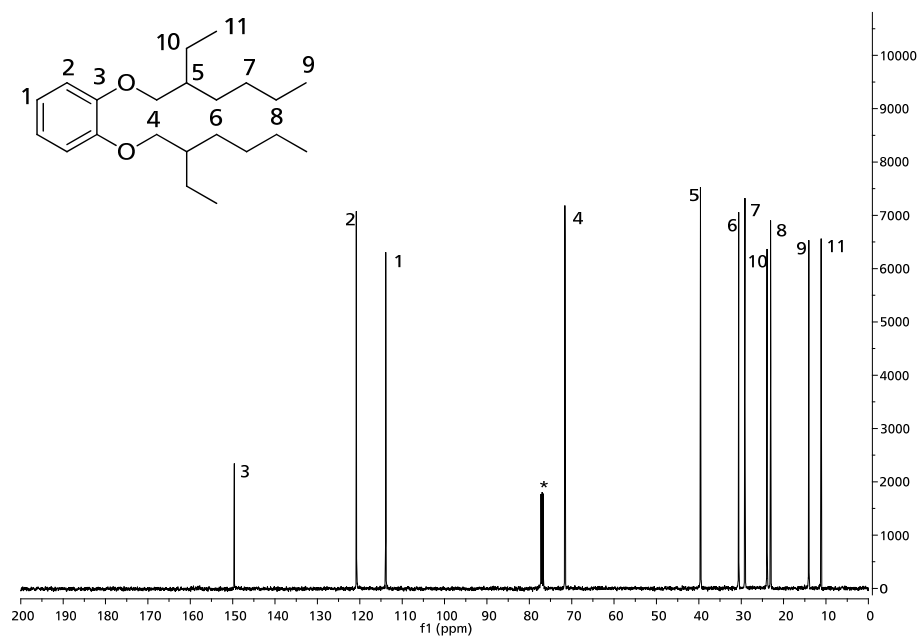
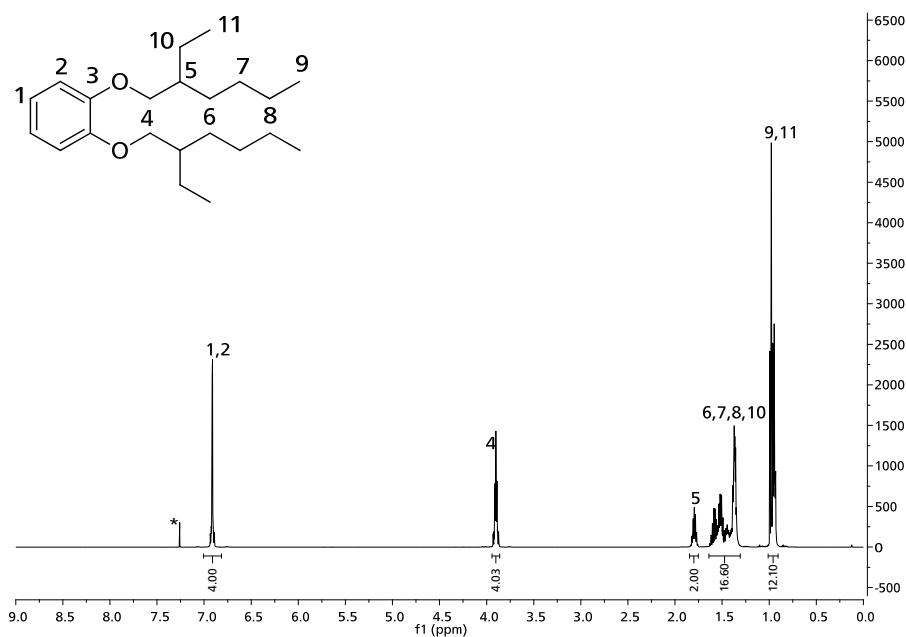
Von den Möglichkeiten zur Bromierung des Biphenyls **44** wurde zuerst die Bromierung mit NBS untersucht. Eine DC-Kontrolle des Rohproduktes zeigte neben dem Eduktspot einen weiteren schwachen Punkt, welcher vor dem Edukt lief. Die Aufarbeitung lieferte aber nur geringe Mengen an Substanz für diesen Punkt, weshalb auf eine weitere Analytik verzichtet wurde. Die andere Möglichkeit zur Bromierung mit elementarem Brom bei  $0^\circ\text{C}$  lieferte hingegen als Hauptprodukt eine vermutlich tetrabromierte Verbindung, weshalb diese Route ab hier nicht weiter verfolgt wurde.

## Catechol

Ausgehend von 1,2-Dihydroxybenzol (**26**) konnte, mittels der Standardvorschrift zur Veretherung, das 1,2-Di(2-ethylhexyloxy)benzol (**45**) mit einer Ausbeute von 89 % hergestellt werden. Das Intensitätsverhältnis der aromatischen zu den alkylischen Integralen des  $^1\text{H}$ -NMR Spektrums zeigte den Erfolg der doppelten Alkylierung des Catechols **26**. Im  $^1\text{H}$ -NMR fielen die aromatischen Protonen (Abbildung 29) zusammen in ein Signal. Deshalb wurde für die Zuordnung der Signale im  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR (Abbildung 30) neben entsprechender 2D-NMR Experimente eine vergleichende Inkrementrechnung durchgeführt. Beide Verfahren belegten so den Erfolg der Synthese.

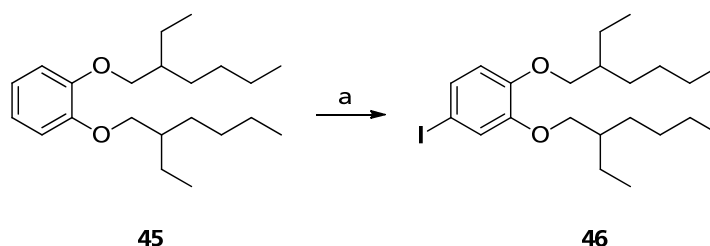


**Schema 21:** Synthese von 1,2-Di(2-ethylhexyloxy)benzol (**45**); a) 2-Ethylhexylbromid,  $K_2CO_3$ , DMF, 140 °C, 89 %.

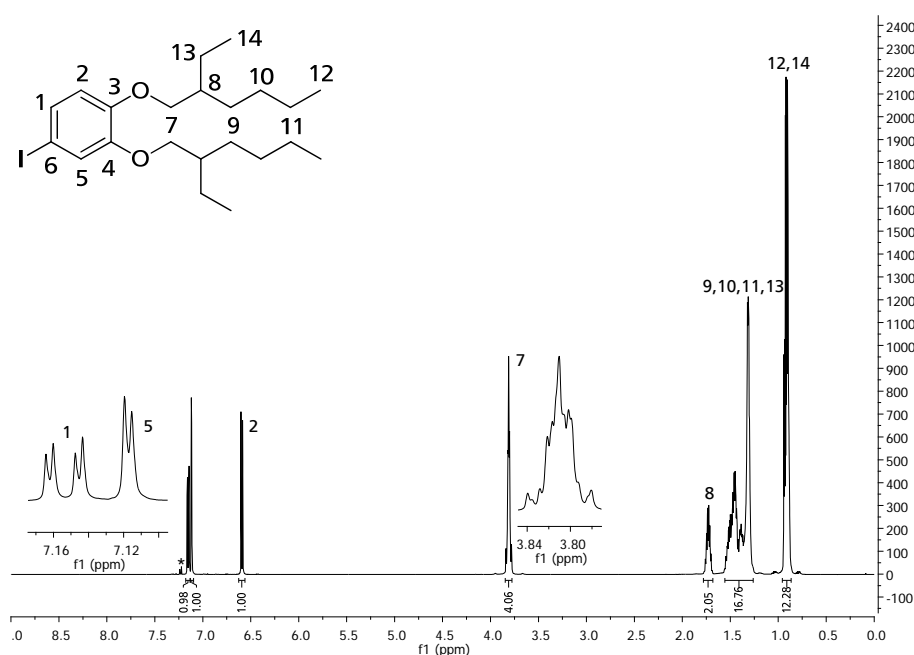


Von den bisher diskutierten Möglichkeiten zur Bromierung erwies sich keine dazu in der Lage den Catecholether **45** nur einfach zu bromieren. Als Hauptprodukt wurde immer die unerwünschte dibromierte Spezies erhalten. Deshalb wurde auf Jodierungsreaktionen ausgewichen. Von den bereits in Kapitel 4.5 erwähnten Reagenzien erwies sich das System Iod/Periodsäure als einziges geeignet, das gewünschte 4-Iod-1,2-di(2-ethylhexyloxy)benzol (**46**) mit einer Ausbeute von 66 % herzustellen (Schema 22). Das  $^1\text{H}$ -NMR zeigte dabei eine für 1,2,4-trisubstituierte Aromaten typische Aufspaltung der drei Protonensignale und die für den 2-Ethylhexyloxyrest ebenfalls typischen Signale im Hochfeld. Durch Zuordnung der Signale mittels 2D-NMR Experimenten konnte der Erfolg der Synthese belegt werden.

Zur Kupplung des Iodethers **46** standen – wie beim Jodphenolether **43** – mehrere Möglichkeiten zur Verfügung. Die Literatur zeigte dabei, dass die palladiumkatalysierte SUZUKI-Kupplung besonders hohe Ausbeuten liefern sollte. Die Synthese der benötigten Boronsäure war aber eine weitere Synthesestufe, welche Ausbeuteverluste bedeutet hätte. Deshalb wurde hier versucht auf die NEGISHI-Kupplung als Alternative auszuweichen. Hierbei ließ sich das benötigte Zinkorganyl *in situ* aus dem 4-Iod-1,2-di(2-ethylhexyloxy)benzol (**46**) herstellen. Das Produkt 3,3',4,4'-Tetra(2-ethylhexyloxy)biphenyl (**47**) fiel, nach der chromatographischen Aufarbeitung, als orange-braunes zähes Öl mit einer Ausbeute von 52 %



**Schema 22:** Synthese von 4-Iod-1,2-di(2-ethylhexyloxy)benzol (**46**); a)  $\text{I}_2$ ,  $\text{HIO}_4$ , Eisessig,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Wasser, DCM,  $50^\circ\text{C}$ , 66 %.



**Abbildung 31:**  $^1\text{H}$ -NMR von 4-Iod-1,2-di(2-ethylhexyloxy)benzol (**46**) mit Zuordnung in  $\text{CDCl}_3$  (\*).

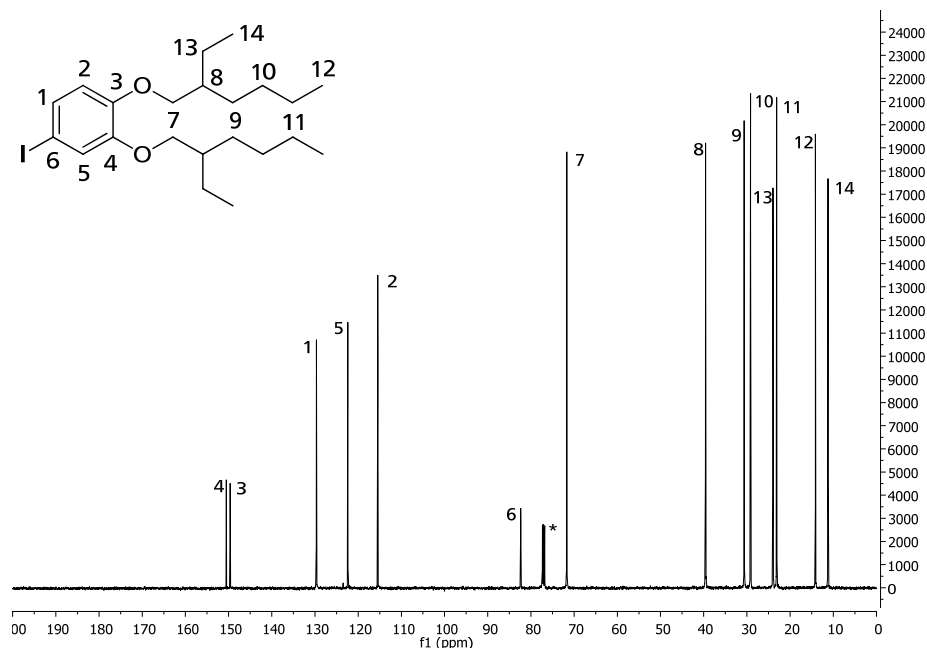
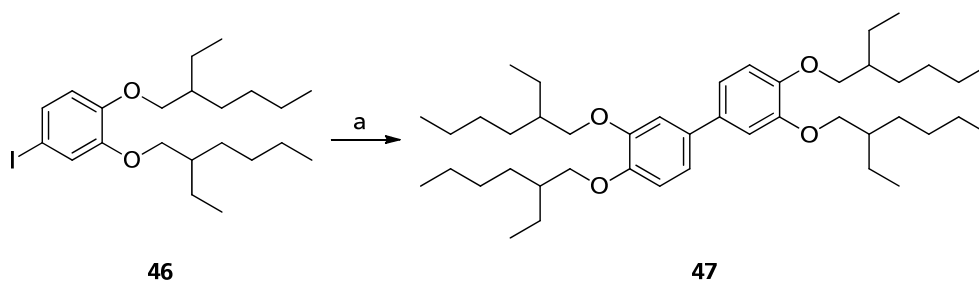
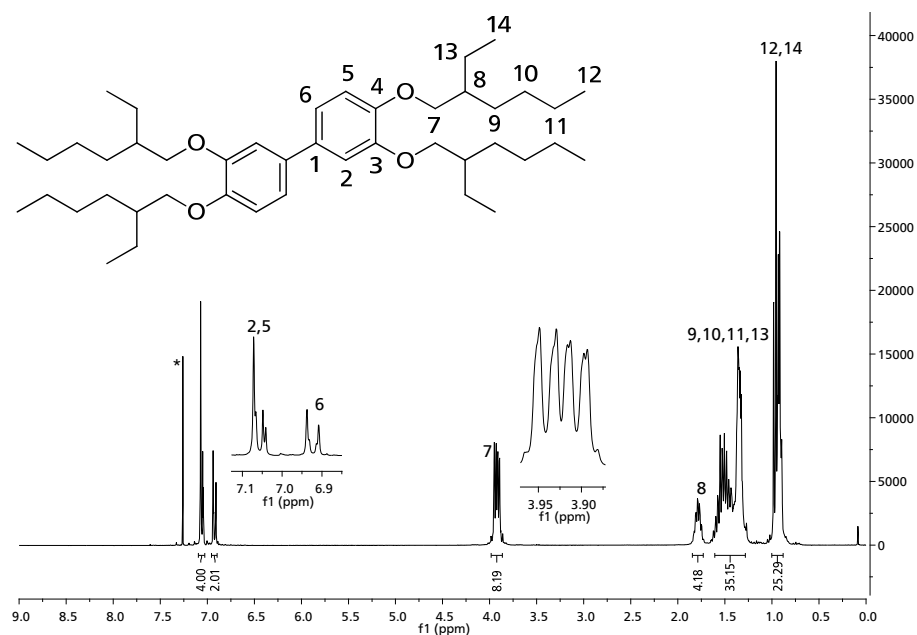


Abbildung 32:  $^{13}\text{C}$ -NMR von 4-Iod-1,2-di(2-ethylhexyloxy)benzol (**46**) mit Zuordnung in  $\text{CDCl}_3$  (\*).

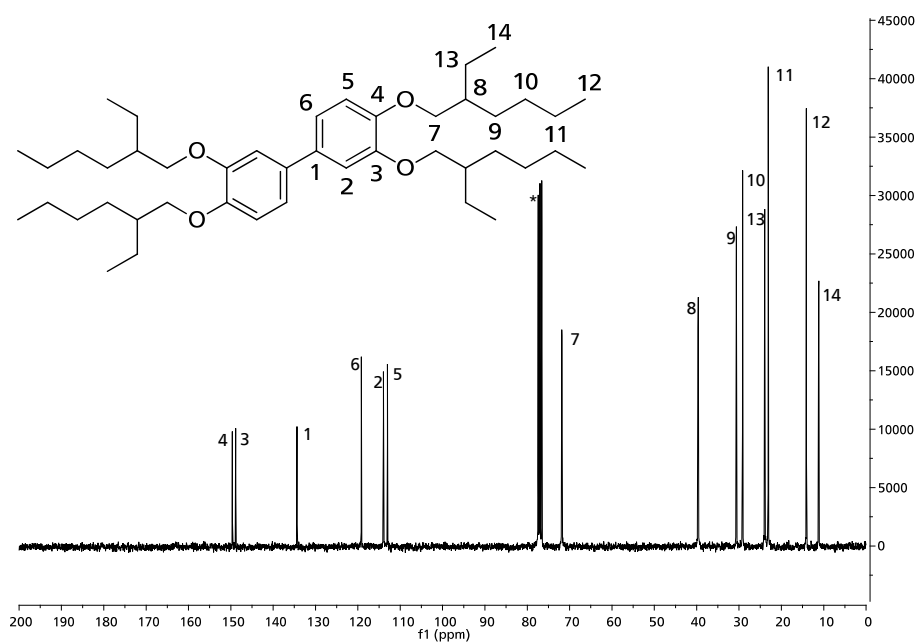


Schema 23: Synthese von 3,3',4,4'-Tetra(2-ethylhexyloxy)biphenyl (**47**); a)  $n\text{-BuLi}$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , THF,  $-78^\circ\text{C} \rightarrow 70^\circ\text{C}$ , 52 %; oder Cu,  $265^\circ\text{C}$ , 74 %.

(Schema 23) an. Im Vergleich zum Protonenspektrum des Edukts (Abbildung 31) sah man, dass sich im Produktspektrum (Abbildung 33) die Positionen der aromatischen Signale verschoben hatten. Dabei wurde das Aufspaltungsmuster für 1,2,4-substituierte Aromaten beibehalten. Ebenfalls auffällig war die verstärkte Aufspaltung der Alkoxyprotonen an Position sieben im Vergleich zum Edukt. Vergleich man zusätzlich die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Abbildung 32, Abbildung 34), so ließ sich feststellen, dass das Signal für den Iod tragenden Kohlenstoff sechs im Produktspektrum verschwunden war. Zusätzlich hatten sich die Signale der aromatischen Kohlenstoffe deutlich verschoben. All dies war ein starker Hinweis, auf das Gelingen der Synthese, wobei auf Grund der Symmetrie die Kohlenstoffbindung zwischen den Positionen eins und eins-Strich nicht mittels 2D-NMR Experimenten nachweisbar war. Aus diesem Grund wurde zusätzlich noch ein EI-Massenspektrum aufgenommen. Der Molekülpeak lag bei der für das Biphenyl **47** erwarteten Masse von 667, womit das Gelingen der Synthese bewiesen werden konnte. Da die Ausbeute an Biphenyl **47** aber niedriger ausfiel als erwartet wurde nochmals die ULLMANN-Kupplung verwendet. Dadurch konnte die Ausbeute auf 74 % (Schema 23) gesteigert werden.

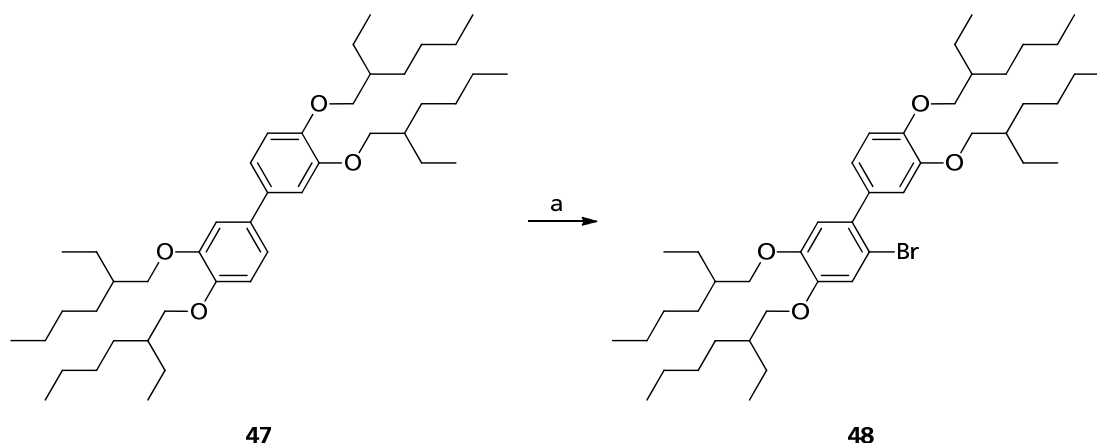


**Abbildung 33:**  $^1\text{H}$ -NMR von 3,3',4,4'-Tetra(2-ethylhexyloxy)biphenyl (**47**) mit Zuordnung in  $\text{CDCl}_3$  (\*).

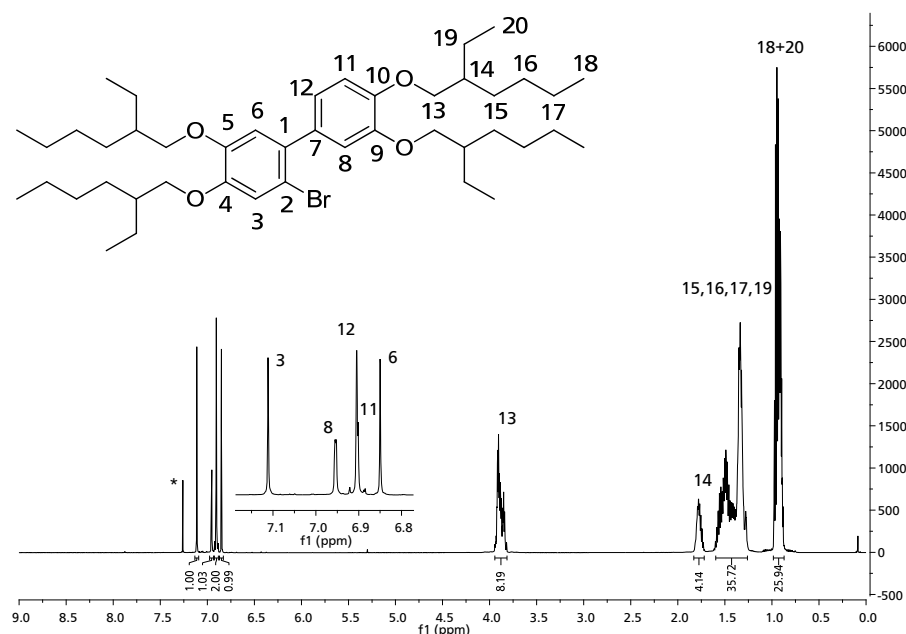


**Abbildung 34:**  $^{13}\text{C}$ -NMR von 3,3',4,4'-Tetra(2-ethylhexyloxy)biphenyl (**47**) mit Zuordnung in  $\text{CDCl}_3$  (\*).

Die sich anschließende Bromierung der Kohlenstoffposition zwei des Biphenyls **47**, kann ebenfalls mit den – bereits beim Jodphenolether **43** erwähnten Methoden – durchgeführt werden. Dabei lieferten die Versuche das Tetraalkoxybiphenyl **47** mittels NBS zu bromieren nur einen geringen Umsatz zum gewünschten Produkt 2-Brom-3',4,4',5-tetra(2-ethylhexyloxy)biphenyl (**48**). Die direkte Bromierung mit elementarem Brom hingegen lieferte zwar vollständigen Umsatz, dafür wurden neben der monobromierten Spezies auch größere



**Schema 24:** Synthese von 2-Brom-3',4,4',5-tetra(2-ethylhexyloxy)biphenyl (**48**); a) Br<sub>2</sub>, DCM, -10 °C, 63 %.

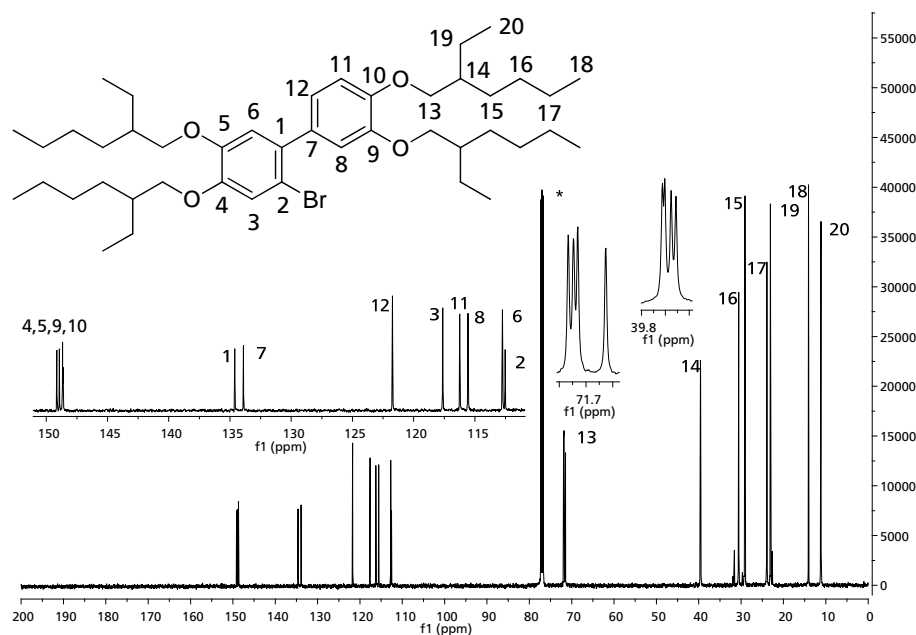


**Abbildung 35:** <sup>1</sup>H-NMR von 2-Brom-3',4,4',5-tetra(2-ethylhexyloxy)biphenyl (**48**) mit Zuordnung in CDCl<sub>3</sub> (\*).

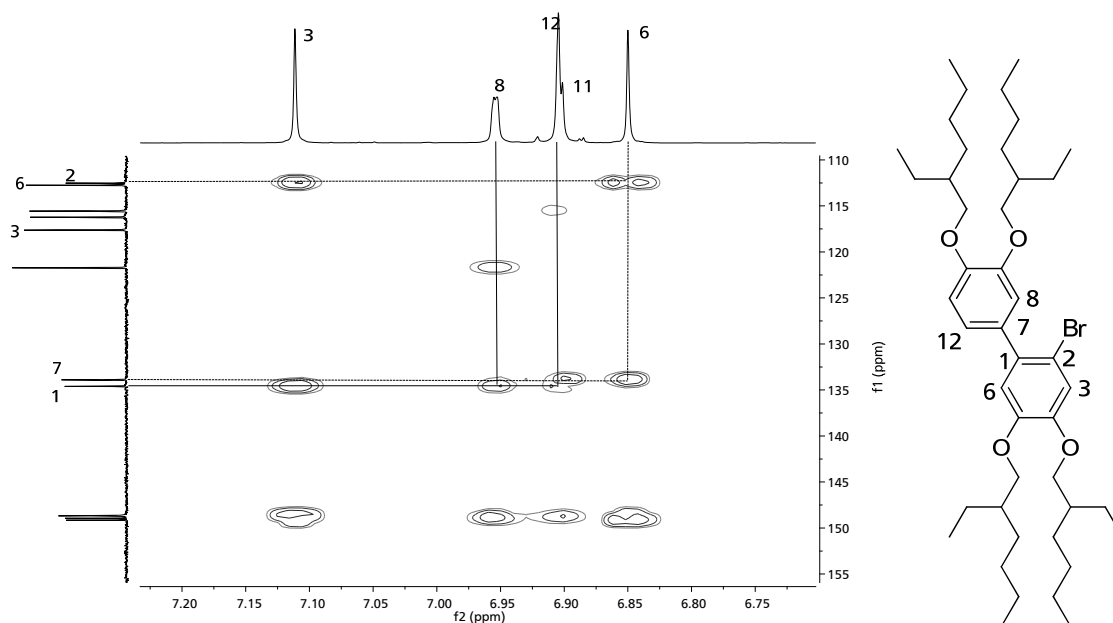
Mengen dibromierter erhalten. Durch chromatographische Methoden ließen sich aber Beide trennen und man erhielt das Brombiphenyl **48** mit einer Ausbeute von 63 % (Schema 24) als schwach gelbes Öl.

Bei einer ersten Betrachtung des <sup>1</sup>H-NMRs ließ sich eine Aufspaltung in fünf Signale der Intensität eins der aromatischen Protonen beobachten (Abbildung 35). Die Aufspaltung der Signale konnte sich dabei darauf zurückführen lassen, dass durch die Substitution eines Protons gegen Brom am Biphenyls **47**, sich die beiden Phenylringe nicht mehr chemisch äquivalent in der NMR-Messung verhielten. Die gleiche Beobachtung ließ sich auch im <sup>13</sup>C-NMR machen. Hier wurden zwölf Signale im aromatischen Bereich gefunden, welche sich den Biphenylkohlenstoffen zuordnen ließen. Zusätzlich ließ sich ein Verlust der chemischen Äquivalenz für die phenylnahen Alkylkohlenstoffe feststellen, wie an der Expansion der Kohlenstoffsignale 13 und 14 zu sehen ist (Abbildung 36).





**Abbildung 36:**  $^{13}\text{C}$ -NMR von 2-Brom-3',4,4',5-tetra(2-ethylhexyloxy)biphenyl (**48**) mit Zuordnung in  $\text{CDCl}_3$  (\*).

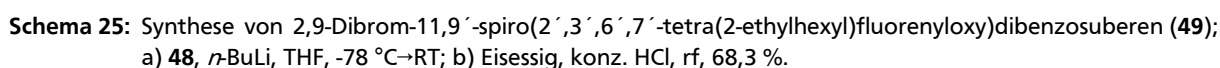


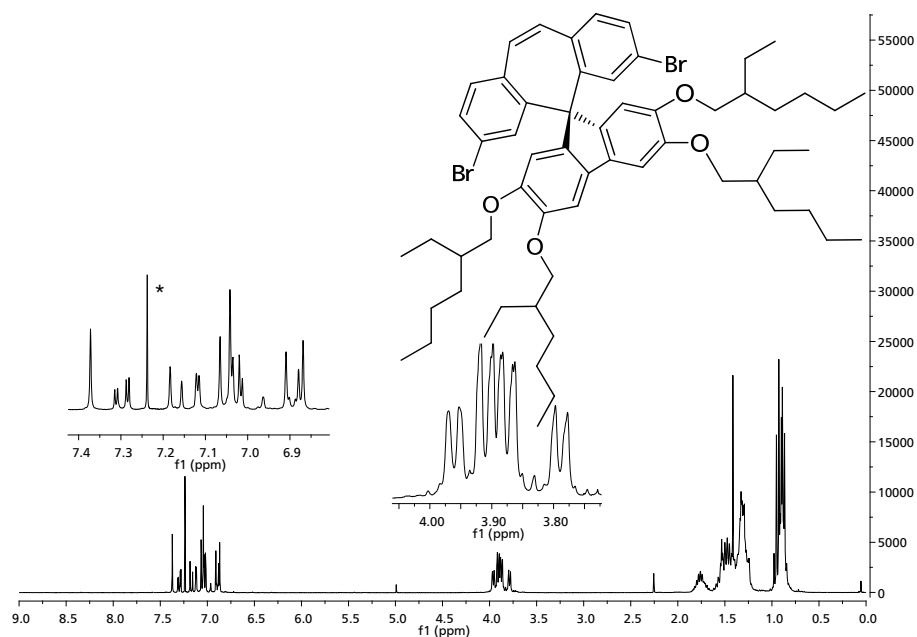
**Abbildung 37:** Ausschnitt des Aromatenbereiches des HMBC-Spektrums von 2-Brom-3',4,4',5-tetra(2-ethylhexyloxy)biphenyl (**48**). Eingezeichnet sind die Kreuzsignale, welche die Biphenylbindung bestätigen.

Zum Nachweis, ob sich das Bromatom auch an der gewünschten Kohlenstoffposition zwei des Biphenyls **47BP** befand, wurden 2D-NMR Experimente aufgenommen. Im HMBC des Moleküls (Abbildung 37) sah man dabei im Aromatenbereich verstärkt die  $^3J_{\text{H-C}}$ -Kopplung. Betrachtete man nur die Kopplungen, welche über die Biphenylbindung gingen, so fand man – wie für das erhoffte Substitutionsmuster erwartet – nur drei Kreuzsignale. Zusätzlich konnte man eine Kopplung des Protons an der Kohlenstoffposition sechs des Biphenyls **48** zu einem quartären Kohlenstoff bei 112,53 ppm finden. Aufgrund dessen, dass man nur die  $^3J_{\text{H-C}}$ -Kopplung sah und durch die anderen Kreuzsignale konnte es sich somit bei diesem Signal um den Brom

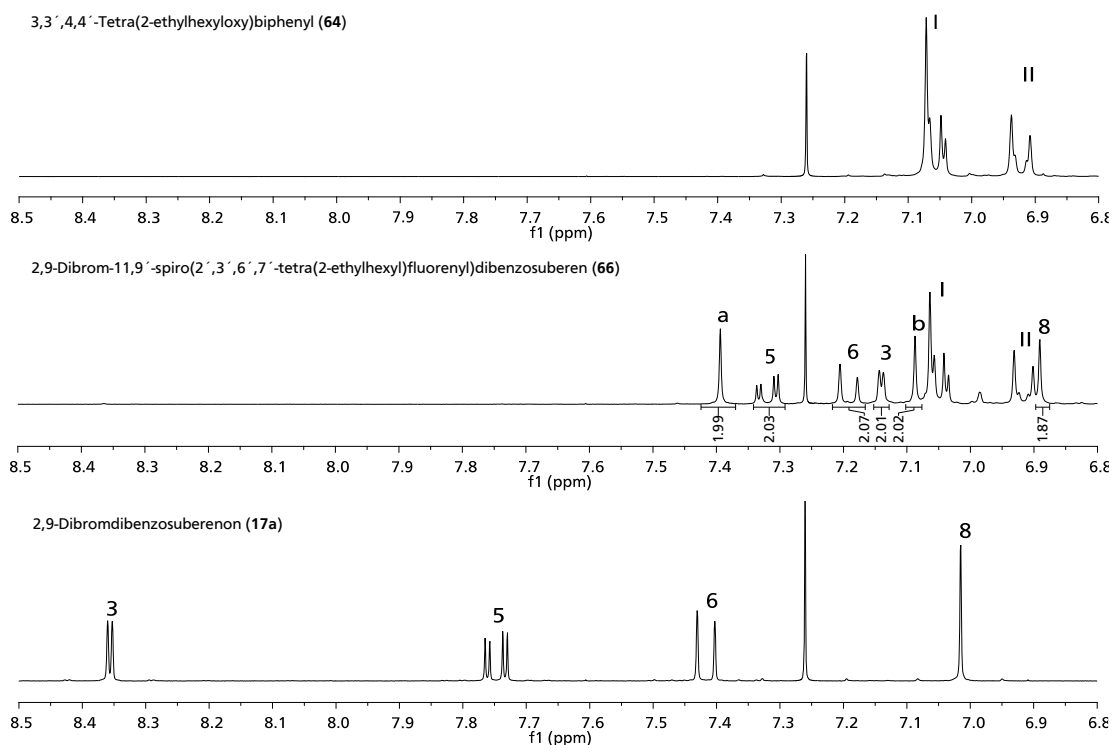
Das so erhaltene Biphenyl **48** wurde anschließend lithiiert und dann zu einer Suspension des Dibromdibenzosuberens **17a** überführt. Beim Auftauen der Reaktionsmischung ging der Feststoff durch Abreaktion immer mehr in Lösung, welche sich dabei goldbraun färbte. Das nach der Aufarbeitung erhaltene Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigungsschritte in Eisessig aufgenommen und mit wenig konzentrierter (konz.) Salzsäure (HCl) am Rückfluss erhitzt. Die Farbe des Reaktionsansatzes ging dabei von grün, zu Beginn der Reaktion, in ein gelb über (Schema 25). Die DC-Kontrolle des Rohproduktes zeigte neben nicht abreagiertem Dibenzosuberens **17a**, unbromiertes Biphenyl **47** sowie einen weiteren Punkt, von dem angenommen wurde dass es sich um das gewünschte Produkt 2,9-Dibrom-11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzosuberens (**49**) handelte. Im Folgenden ließ sich aber nur das Dibromdibenzosuberens chromatographisch abtrennen, da die chromatographischen Eigenschaften des Biphenyls **47** mit denen des Produkts **49** zu ähnlich waren.

All diese Beobachtungen legten die Vermutung nahe, dass es sich bei der Verbindung um das gewünschte Monomer **49** handelte. Um dessen Struktur zu beweisen, wurde deshalb das Molekül mittels einer SUZUKI-Kupplung mit 3-Nitrophenylboronsäure (**50**) derivatisiert. Hierzu wurde die Masse an Monomer über das Verhältnis der Integralintensitäten der



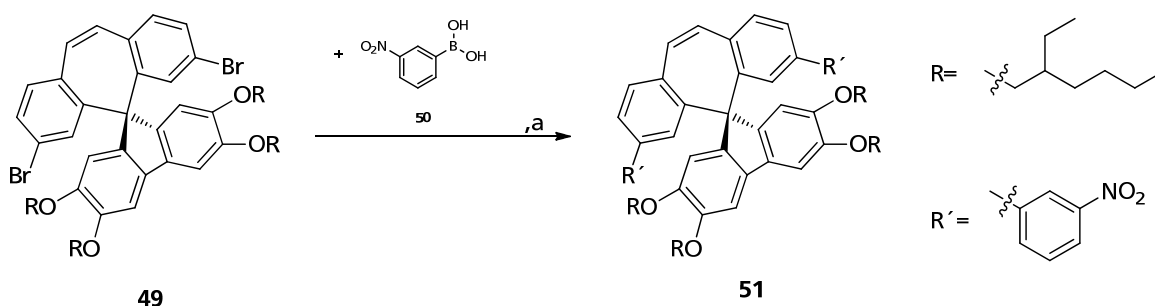


**Abbildung 38:**  $^1\text{H}$ -NMR des erhaltenen Rohproduktes der Synthese von 2,9-Dibrom-11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyl)dibenzosuberens (**49**) in  $\text{CDCl}_3$  (\*).

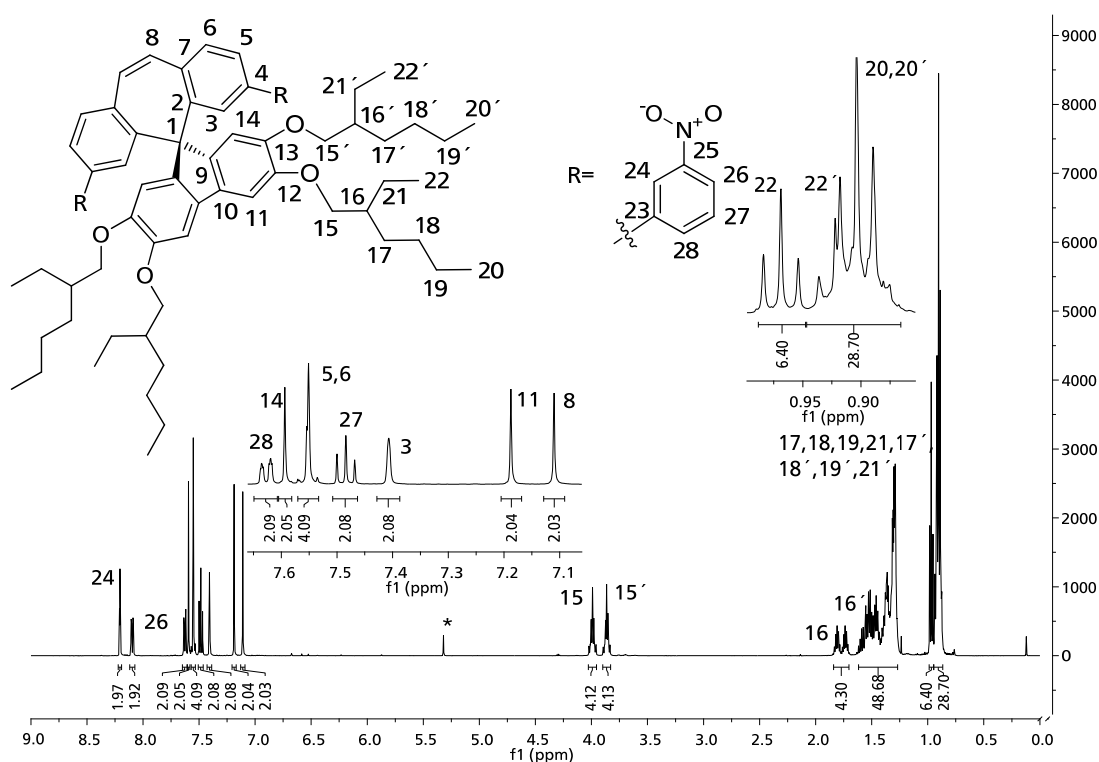


**Abbildung 39:** Vergleich der  $^1\text{H}$ -NMR Spektren (Aromatenbereich) der Edukte mit dem des Produkts (alle in  $\text{CDCl}_3$ ).

Alkoxyprotonen des Biphenyls **TEHB** und des Spirofluorendibenzosuberens **49** abgeschätzt und eingewogen. Durch chromatographische Methoden ließ sich nun das Biphenyl **47** ohne weiteres abtrennen und man erhielt das Produkt 11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)-fluorenyloxy)-2,9-di(3-nitrophenyl)dibenzosuberens (**51**) quantitativ als gelboranges zähes Öl (Schema 26).

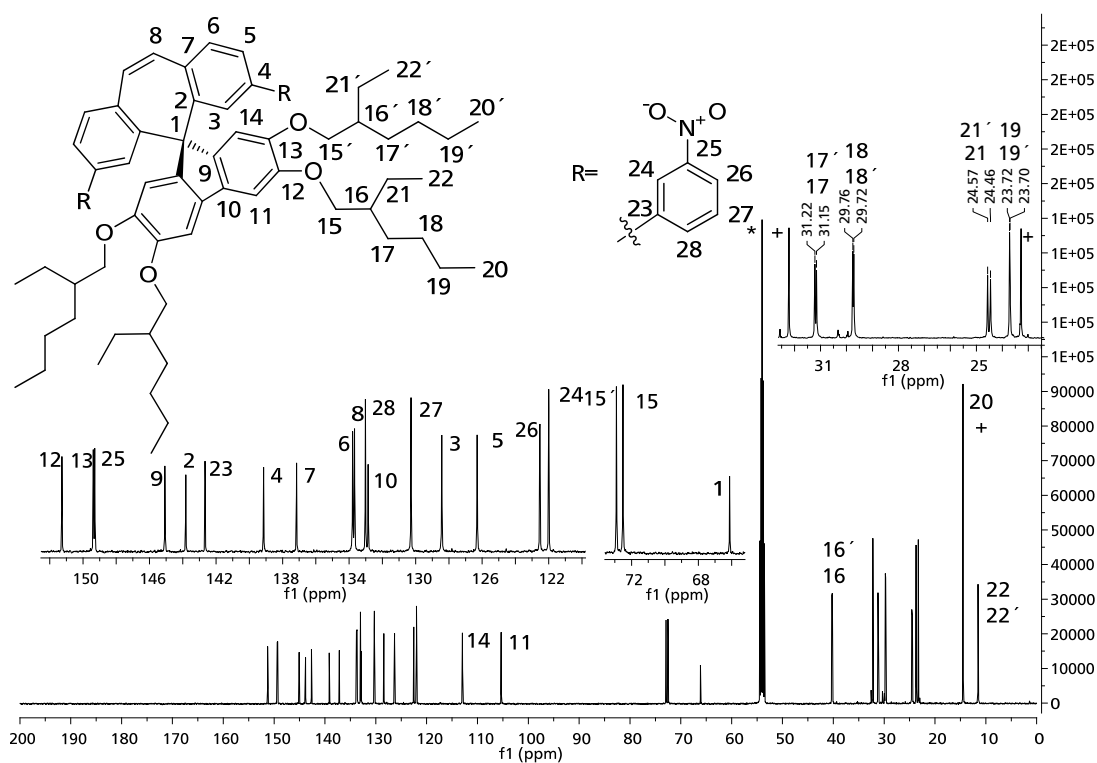


**Schema 26:** Synthese von 11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyloxy)-2,9-Di(3-nitrophenyl)dibenzosuberem (**51**); a) **50**, Tetrakis, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, THF, Wasser, rf, quant.

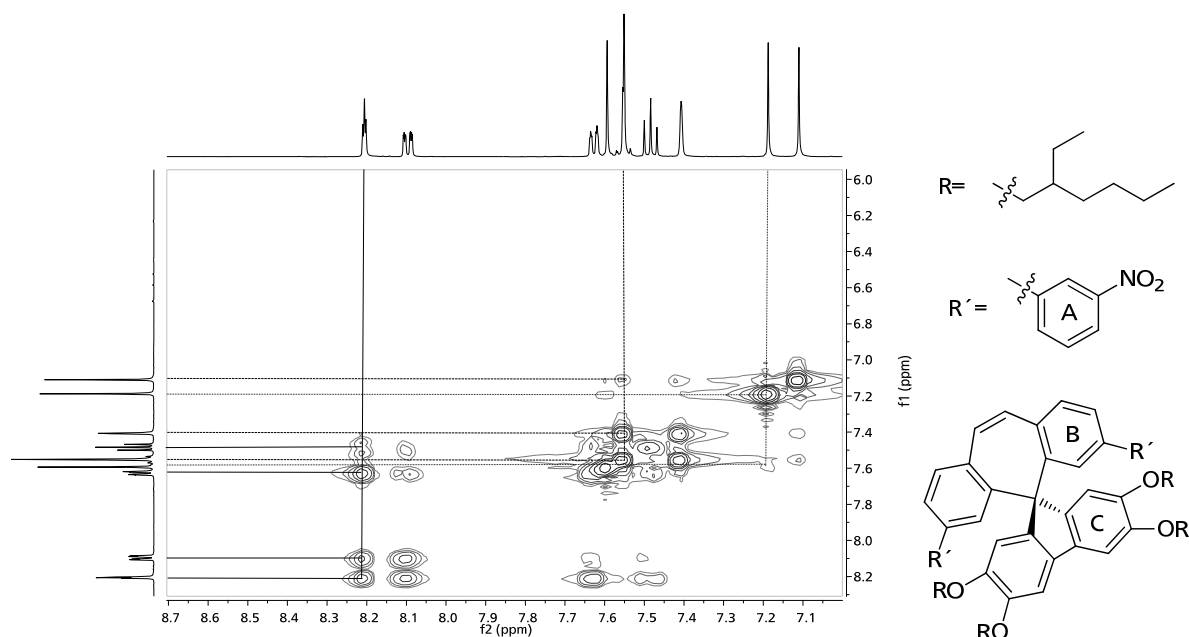


**Abbildung 40:** <sup>1</sup>H-NMR von 11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyl)-2,9-di(3-nitrophenyl)dibenzosuberem (**51**) mit Zuordnung in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (\*). Die Abweichung der Integrale im Alkylbereich ist auf Hexanverunreinigungen zurückzuführen.

Das <sup>1</sup>H-NMR der Verbindung **51** (Abbildung 40) zeigte eine Zunahme der Anzahl an aromatischen Protonen, wie es für die Anlagerung der Boronsäure **50** erwartet wurde. Dabei entsprach das Verhältnis der Integralintensitäten dem der erwarteten Anzahl an Protonen. Im Alkylbereich des Spektrums sah man nun auch, dass nicht nur die sauerstoffnahen Protonen beider Ketten sich nicht mehr chemisch äquivalent verhielten, sondern auch die weiter entfernten Protonen. Diese Beobachtung setzte sich im <sup>13</sup>C-NMR (Abbildung 41) fort, in dem für die entsprechenden Kohlenstoffatome beider Ketten ebenfalls je zwei Signale beobachtet wurden. Anders als im <sup>1</sup>H-NMR kam es hier nicht zu Überlagerungen von Signalen. Zusätzlich erschwerte die Anwesenheit von Spuren an Hexan, welche nicht weiter abgetrennt werden konnten, die Auswertung.

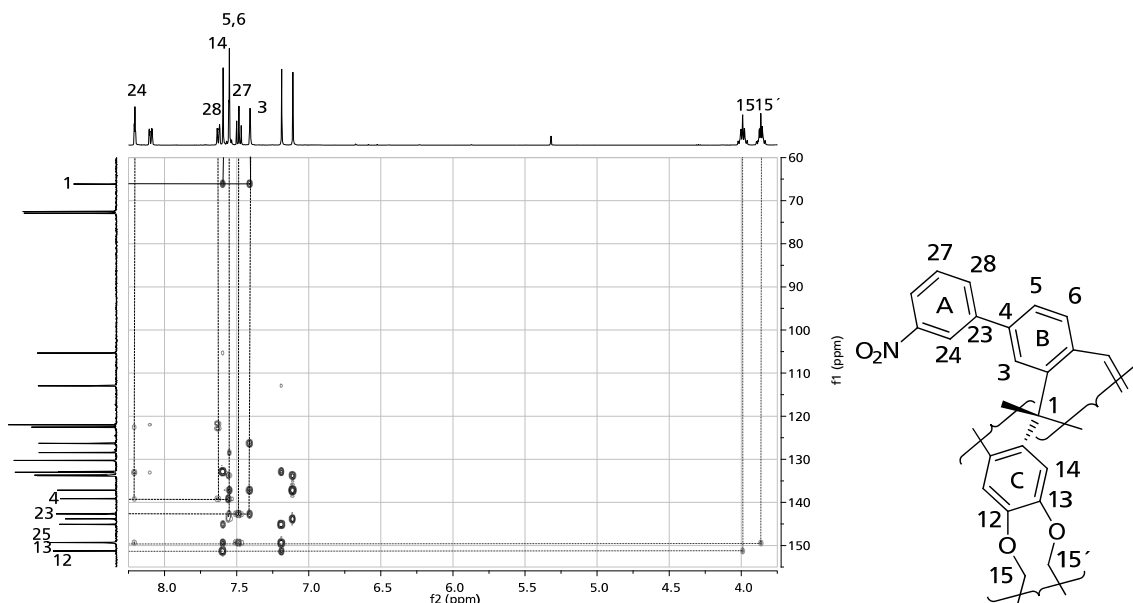


**Abbildung 41:**  $^{13}\text{C}$ -NMR von 11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyl)-2,9-di(3-nitrophenyl)dibenzosuberone (**51**) mit Zuordnung in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (\*) (+ markiert die Lage der Hexankohlenstoffsignale).



**Abbildung 42:** Aromatenbereich TOCSY-Spektrum von Verbindung **51** mit Kennzeichnung der drei Spinsysteme (A = —, B = ----, C = .....)

Zur Stukturaufklärung empfahl es sich deshalb hier zusätzlich ein TOCSY (engl. *total correlation spectroscopy*) 2D-NMR Experiment aufzunehmen. Dieses erlaubte die Unterscheidung der drei verschiedenen substituierten Phenylringe, sowie der einzelnen Alkylketten



**Abbildung 43:** Ausschnitt des Aromatenbereichs des HMBCs von **51** mit markierten Kreuzsignalen über die aromatischen Systeme (A/B = - - -, B/C = —, C/Alkyl = .....).

(Abbildung 42). Da die Protonenanzahl für alle drei Phenyleinheiten verschieden ist – nämlich vier für den Nitroaromaten, drei für den Suberenaromaten und zwei für den Fluorenaromaten – konnte über die Anzahl der zusammenhängenden Kreuzsignale eine Aussage darüber getroffen werden, welche Protonensignale welchem Phenylring zuzuordnen waren. Mit Hilfe dieser Voreinteilung konnte dann über die Routine 2D-NMR Spektren eine Zuordnung der Protonen- und Kohlenstoffpositionen für die einzelnen Phenylringe erfolgen.

Um nun zu zeigen, dass die Aromaten an den entsprechenden Kohlenstoffpositionen miteinander verknüpft waren, sowie zur Unterscheidung der Alkylkettenpositionen an den Fluorenringen, mussten im HMBC des Nitroderivates **51** entsprechende Kreuzsignale mit einer  $^3J$ -Kopplung zu finden sein. Daraus folgte, dass zwischen den Positionen des Nitrophenylrings 24 und 28 und der Position vier des Suberenrings zwei Kreuzsignale zu finden sein mussten. Zusätzlich sollten für die Positionen drei und fünf am Suberenring und dem Nitrophenylkohlenstoff 23 ebenfalls zwei Kreuzsignale zu finden sein (Abbildung 43, A/B = - - -). Das Proton an Position drei des Suberenphenylrings und das Proton an Position 14 des Fluorenringes sollten beide auf den quartären Spirokohlenstoff an Position eins koppeln welcher sonst keine weiteren Kreuzsignale aufweisen sollte (Abbildung 43, B/C = —). Als letztes sollten die sauerstoffnahen Protonen an den Positionen 15 und 15' der Alkylketten über den Sauerstoff auf die Fluorenkohlenstoffpositionen zwölf und 13 koppeln (Abbildung 43, C/Alkyl = .....). Durch diese Zuordnungen im TOCS und im HMBC konnten alle weiteren Positionen bestimmt und so – über das Derivat **51** – die Struktur des Monomerbausteins **49** bestätigt werden.

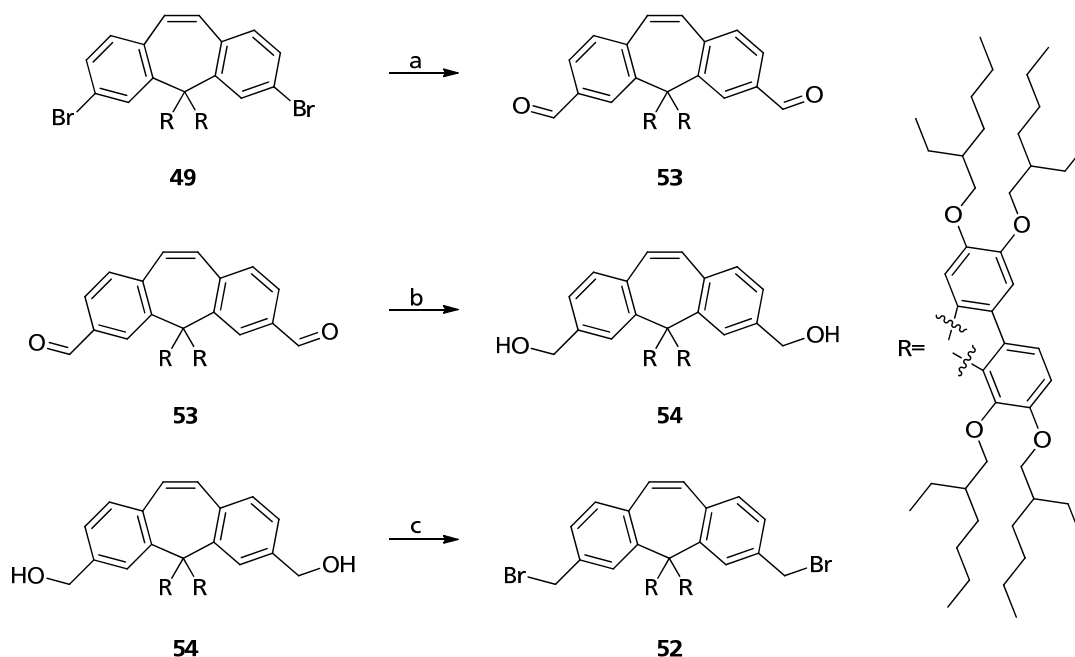
## 5.7. GILCH-Monomer

Da nun mit dem Dibromspirofluorendibenzosuberen **49** ein Monomerbaustein vorlag, konnte von diesem ausgehend die Synthese des GILCH-Monomerbausteins **52** angegangen werden.

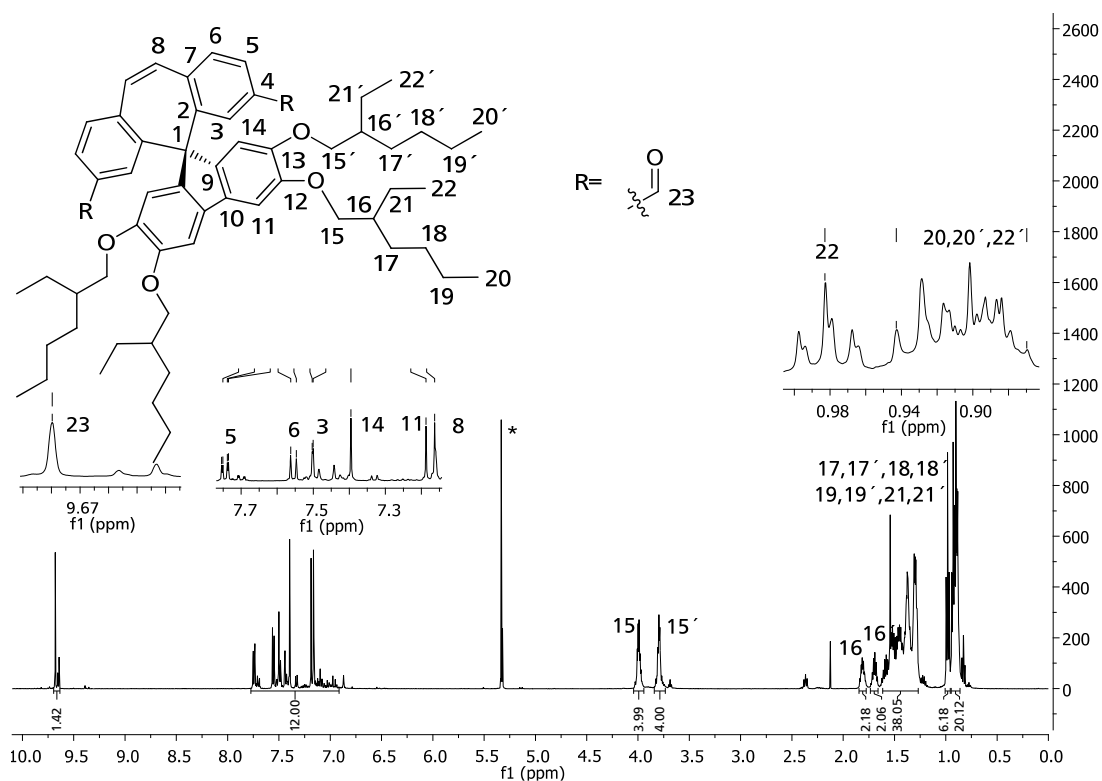
Von den in Kapitel 4.1 vorgestellten Syntheserouten erwies sich die über den 11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyl)dibenzosuber-2,9-di(carbaldehyd) (**53**) am praktikabelsten. Hierfür wurde das Gemisch, welches das Monomer **49** enthielt lithiiert, wobei sich die Lösung braun-orange färbte. Im Anschluss wurde dann DMF zugegeben. Während der Reaktion änderte sich die Farbe der Lösung zurück nach gelb. Nach der chromatographischen Trennung konnte der gewünschte Dialdehyd **53** als oranges Öl mit einer Ausbeute von 86 % isoliert werden (Schema 27, a).

Auf den ersten Blick zeigte das  $^1\text{H-NMR}$  (Abbildung 44) der Verbindung mehr Signale als erwartet wurden, was nach der chromatographischen Trennung ungewöhnlich war. Bei genauerem Hinsehen stellte sich heraus, dass dieses Mehr an Signalen sich nur auf den aromatischen Bereich bezog und der Alkylbereich nicht betroffen war. Ursache hierfür konnte nur eine unvollständige Reaktion zum Dialdehyden **53** und das Entstehen von Monoaldehyd sein. Grund dafür war das bereits erwähnte Problem des Trocknens des Euktes **49**, welches schwer von enthaltener Feuchtigkeit und Lösemittelresten zu befreien war. Den Beweis für diese Annahme lieferte das Gesamtintegral über den aromatischen Bereich, welches mit seinen zwölf Protonen exakt zu der Kalibration auf die Alkoxyprotonen passte. Auch hier beobachtete man wieder im Alkylbereich eine Abweichung der Protonenanzahl, was ebenfalls auf Lösemittel- und Wasserreste, zurückzuführen war. Aus den Integralen der verschiedenen aldehydischen Protonen ließ sich der Anteil an Dialdehyd **53** zu ca. 68% bestimmen. Durch die nun möglich gewordene Identifizierung der zusammengehörigen Signale und die aufgenommenen 2D-NMR Spektren konnte die Struktur vollständig aufgeklärt und bestätigt werden.

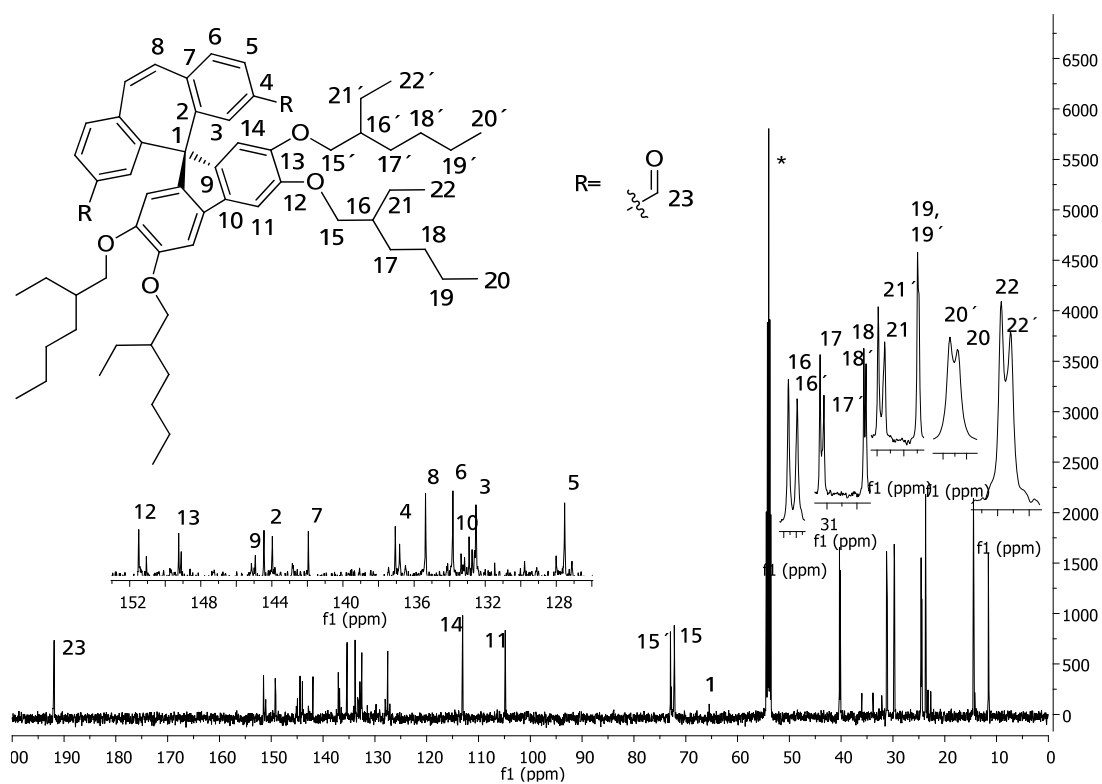
Da sich Mono- und Dialdehyd **53** nicht trennen ließen, wurde das Gemisch so wie es war weiterverwendet. Die sich anschließende Reduktion zum 11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-eth



**Schema 27:** Syntheseroute des GILCH-Monomerbausteins **52**. a)  $n\text{-BuLi}$ , DMF, THF,  $-78^\circ\text{C}$ , 86 %; b)  $\text{DIBAL-H}$ , THF,  $-78^\circ\text{C}$ , 98 %; c)  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{CBr}_4$ , THF, RT, Ausbeute nicht quantifizierbar.



**Abbildung 44:**  $^1\text{H-NMR}$  von 11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyl)dibenzosuberene-2,9-di(carbaldehyd) (53) mit Zuordnung in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (\*).

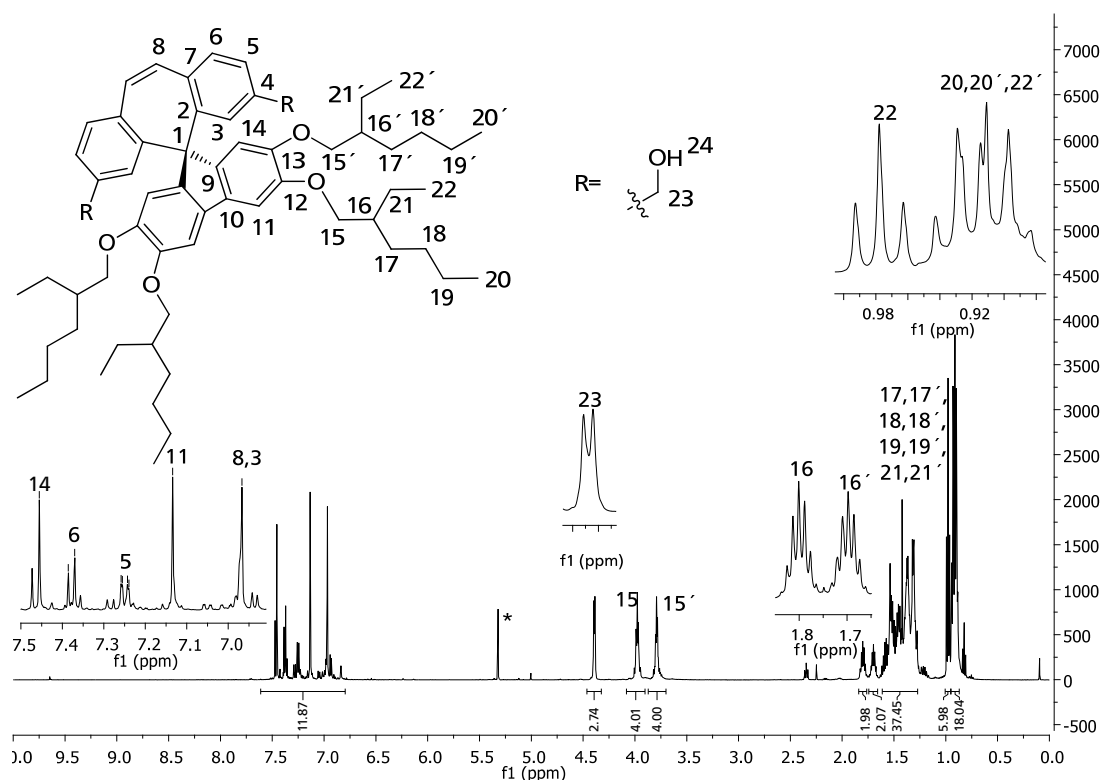


**Abbildung 45:**  $^{13}\text{C-NMR}$  von 11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyl)dibenzosuberene-2,9-di(carbaldehyd) (53) mit Zuordnung in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (\*).

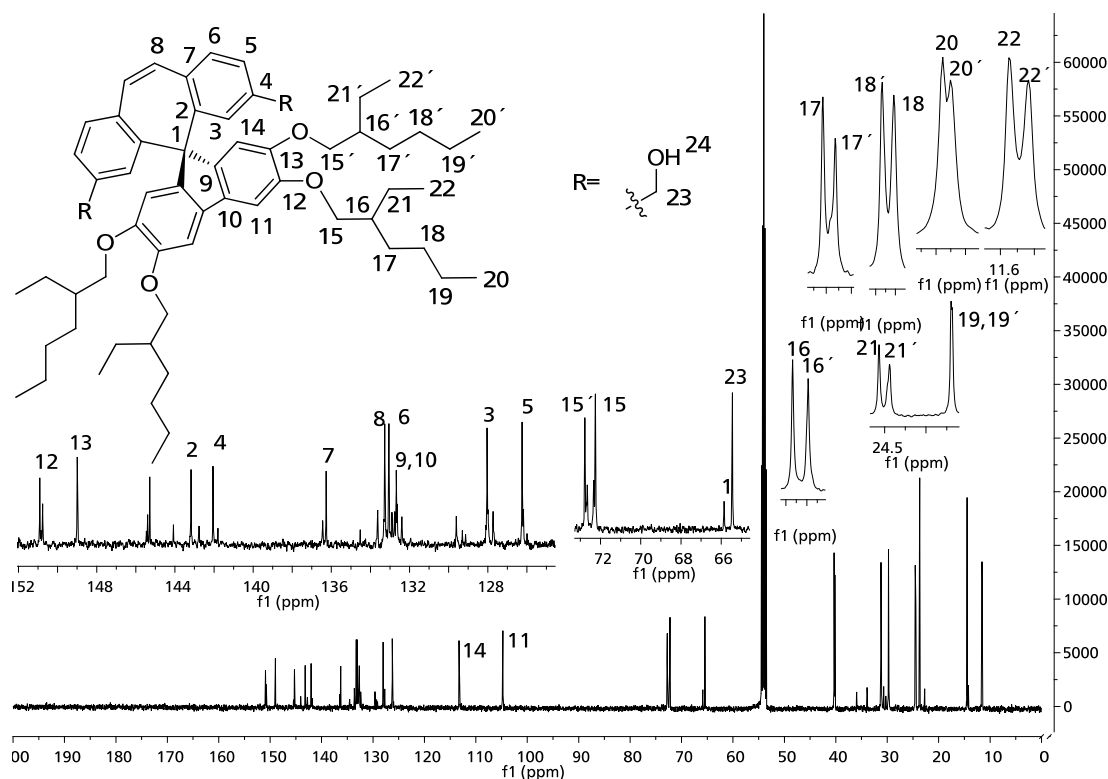


ylhexyl)fluorenyl)-2,9-di(hydroxymethylen)dibenzosuberene (**54**) wurde mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBALH) durchgeführt. Nach der chromatographischen Aufarbeitung erhielt man den Alkohol **54** als hellgelbes Öl in einer Ausbeute von 98 % (Schema 27, b). Da ein Gemisch eingesetzt wurde sah man auch hier im  $^1\text{H}$ -NMR (Abbildung 46) entsprechend mehr Signale. Dabei war wichtig zu beobachten, dass die bei ca. 9,5 ppm liegenden Signale der Aldehydgruppe des Eduktes **53** komplett verschwunden waren und ein neues Signal bei etwa 4,3 ppm auftauchte. Damit lag dieses Signal in einem Bereich, welcher für die Protonen der Benzylalkoholgruppe erwartet wurde. Bei näherer Betrachtung des Signals für Position 23 sah man dass es sich eigentlich um zwei eng beieinander liegende Signale handelte, was auf den Mono- und den gewünschten Dialkohol **54** zurückzuführen war. Dem entsprechend beobachtete man im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum (Abbildung 47) das Verschwinden des Aldehydkohlenstoffsignals bei etwa 190 ppm (Abbildung 46) und das Erscheinen eines neuen Signals bei ca. 65 ppm. Durch Vergleich der Integralintensitäten im aromatischen Bereich des  $^1\text{H}$ -NMRs und den zugehörigen Multiplizitäten ließ sich das Protonensignal für die Position drei unter dem Signal des vinylichen Protons an Position acht bestimmen. Durch diese Voreinteilung und die aufgenommenen 2D-NMR Spektren konnte die erwartete Struktur bestätigt werden.

Für die Synthese des 2,9-Di(brommethylen)-11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyl)dibenzosuberene (**52**) wurde auf die APPEL-Reaktion<sup>56,57</sup> zurückgegriffen. Während der Reaktion fällt das entstehende Phosphinoxid als weißer Niederschlag aus. Nach der chromatographischen Aufarbeitung wurde das gewünschte Produkt **52** als gelbes Öl erhalten, welches sich nach kurzer Zeit rotbraun färbte (Schema 27, c). Zusätzlich erhielt man eine weitere Fraktion gelben Öls, welche anscheinend aus der monobromierten Variante bestand.



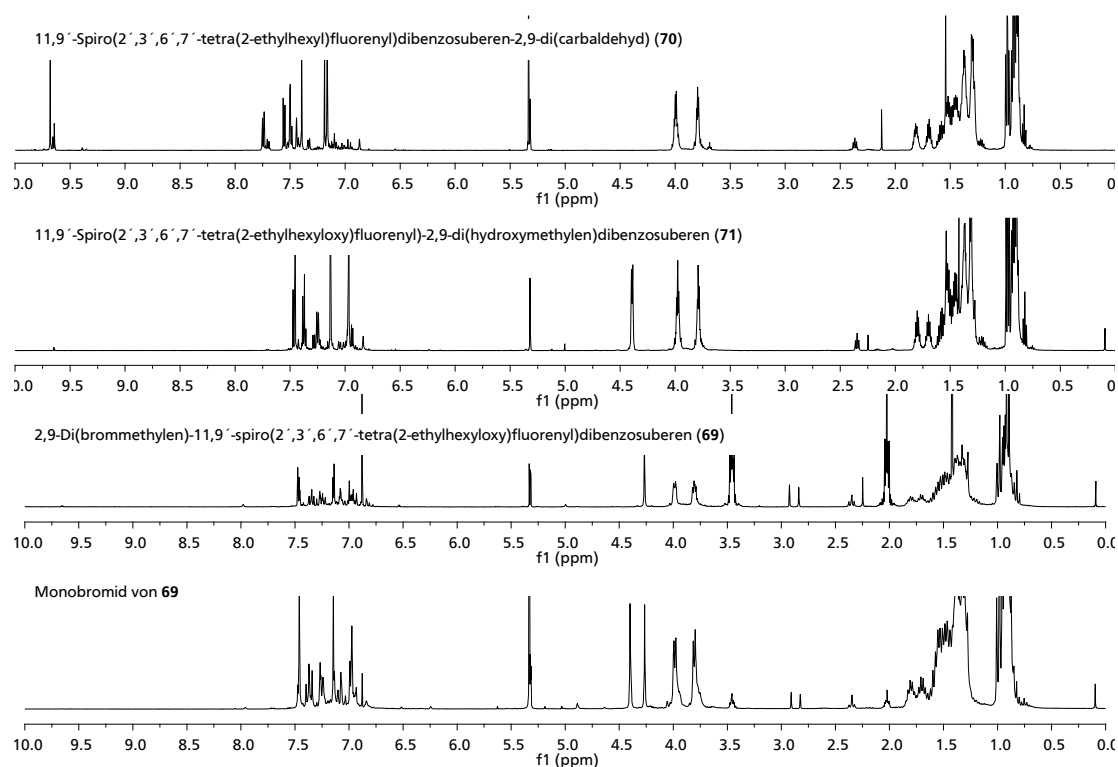
**Abbildung 46:**  $^1\text{H}$ -NMR von 11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyl)-2,9-di(hydroxymethylen)-di-ben-zo-su-ber-en (**54**) mit Zuordnung in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (\*).



**Abbildung 47:** <sup>13</sup>C-NMR von 11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyl)-2,9-di(hydroxymethylen)dibenzosuberen (**54**) mit Zuordnung in CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (\*).

Diese färbte sich ebenfalls nach kurzer Zeit rotbraun. Erneute chromatographische Trennung beider Fraktionen lieferte, neben dem bereits erwähnten gelben Öl, je eine weitere Fraktion orangen Öls, welche sich als der entsprechende Aldehyd **53** identifizieren ließ. Versuche die Zersetzung des Bromids **52**, durch Abkondensation des Lösemittels bei RT, Lagerung unter Licht- und Sauerstoffausschluss sowie unter Kühlung zu verhindern, verzögerten den Zersetzungsprozess allenfalls nur minimal. Eine genaue Bestimmung der Ausbeute war auf Grund dessen nicht möglich.

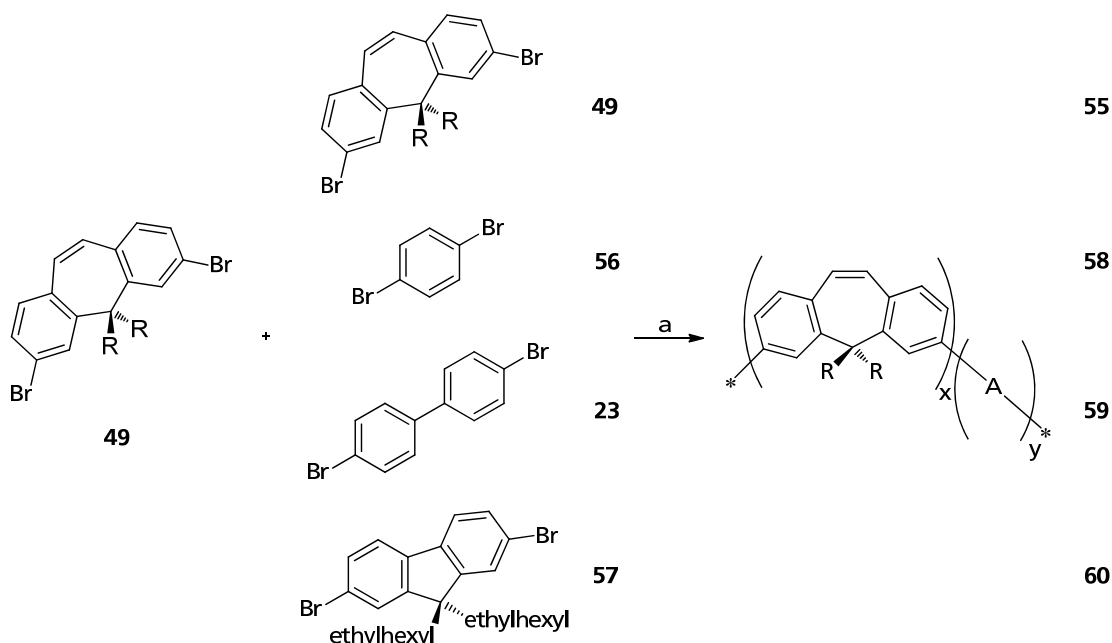
Die Ursache der Zersetzung konnte auf das nicht entfernbare Wasser zurückgeführt werden, welches mit dem Bromid **52** zurück zum Aldehyden **53** reagierte. Auf Grund des geringen Wasseranteils war die Zersetzung aber nicht vollständig, sondern stoppte nach dessen Verbrauch. Durch die schnell eintretende Zersetzung war es nicht möglich saubere NMR-Spektren aufzunehmen, was eine Zuordnung der Signale und somit eine Bestätigung des Syntheserfolges für **52** nicht ermöglichte. Verglich man aber die <sup>1</sup>H-NMR Spektren des Aldehyden **53**, des Alkohols **54** mit denen der beiden Fraktionen des Bromids **52** (Abbildung 48), so ließ sich eine geringe Verschiebung der benzylichen Protonen vom Alkohol zum Bromid ins Hochfeld im Bereich von 4,0 bis 4,5 ppm beobachten. Dies könnte für den Erfolg der Synthese sprechen. Für das vermutete Monobromid von **52** ließ sich die gleiche Beobachtung machen (Abbildung 48). Gleichzeitig verblieb dort ein Signal auf der Höhe des Alkohols **54**. Dies stützte die Vermutung, dass sich unter dem Protonensignal an Position 23 (Abbildung 46) der Monoalkohol befand, wie auch die Annahme des Monobromids von **52** für die zweite isolierte Fraktion.



**Abbildung 48:**  $^1\text{H}$ -NMR Vergleich von der Produktfraktionen von 2,9-Di(brommethylen)-11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyl)dibenzosuber-2,9-diol (**52**) und den Vorstufen **53** und **54** in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (\*).

## 5.8. Polymere

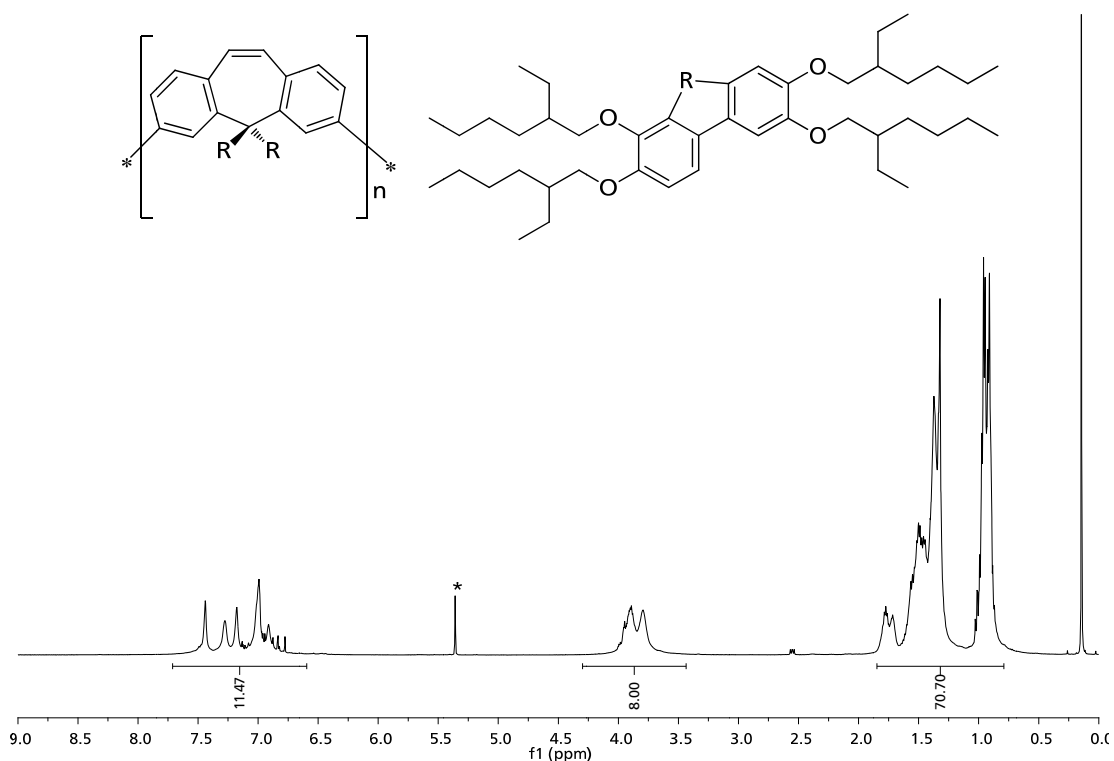
Als erstes wurde die Herstellung des Homopolymers Poly(11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyl)dibenzosuber-2,9-ylen) (PTEHOSFDBS) (**55**), sowie der statistischen Copolymere mit unsubstituierten Phenylringen und Fluoren angegangen. Dabei wurden als Comonomere 1,4-Dibrombenzol (**56**), 4,4'-Dibrombiphenyl (**23**) und 2,7-Dibrom-9,9-di(2-ethylhexyl)fluoren (**57**) verwendet, welche alle mittels der YAMAMOTO-Kupplung mit dem Monomer **49** copolymerisierbar waren. Als Produkte konnten so die Copolymere Poly(11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzosuber-2,9-ylen-co-phen-1,4-ylen) (PTEHOSFDBS<sub>coP</sub>) (**58**), Poly(11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzosuber-2,9-ylen-co-biphen-4,4'-ylen) (PTEHOSFDBS<sub>coBP</sub>) (**59**) und das Poly(11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzosuber-2,9-ylen-co-9,9-di(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-ylen) (PTEHOSFDBS<sub>coF2/6</sub>) (**60**) hergestellt werden. Dabei wurde für die Copolymere eine 50:50 Zusammensetzung angestrebt. Dadurch sollte keinem Baustein eine übergeordnete Rolle in der Farbgebung zugeschrieben und eine Vergleichbarkeit mit einem alternierenden Copolymer gewährleistet werden. Für eine exakte Einwaage musste deshalb aus dem Gemisch das Verhältnis von Monomer zu Biphenyl bestimmt werden. Hierzu eigneten sich die basisliniengetrennten Signale im Aromatenbereich, (z. B. a und I in Abbildung 39), welche nur noch auf ihre Protonenanzahl normiert werden mussten.



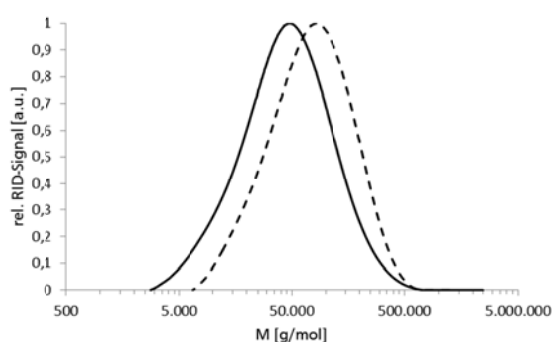
**Schema 28:** Synthese des Homopolymers **55** und der statistischen Copolymere **58**, **59** und **60** (R = 9-Spiro(2,3,6,7-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl); a) Bipy, COD, NiCOD<sub>2</sub>, DMF, Toluol, 80 °C, 31 % **55**, 25 % **58**, 41 % **59**, 22 % **60**.

Für die Reaktionen nach YAMAMOTO wurden das Monomer, bzw. die Monomermischungen, vorgelegt und mit der lilafarbenen YAMAMOTO-Mischung versetzt. Nach zwei Tagen Reaktionszeit ließen sich unter Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 336 nm schon erste fluoreszierende Oligomere erkennen. Ein Tag vor Ende der Reaktion wurde dann zur Beseitigung endständiger Bromgruppen Brombenzol zugesetzt. Das Homopolymer **55** wurde nach dem Fällern als intensiv gelber Feststoff mit einer Ausbeute von 521,8 mg (31 %) erhalten. Im <sup>1</sup>H-NMR (Abbildung 49) ließ sich deutlich die für Polymere typische Verbreiterung der Signale der einzelnen Signale erkennen. Dabei schienen nach der Polymerisation, wie für das Nitroderivat **51** zwei der aromatischen Signale zusammenzufallen. Die gesamten Integralintensitäten entsprachen dabei denen des erwarteten Polymers **55**. Die Abweichung im Alkylbereich war dabei dem dort ebenfalls liegenden Restwassersignals des deuterierten Lösemittels zuzuordnen.

Aus der Molekulargewichtsbestimmung mittels der Lichtstreuungsmethode ergab sich ein zahlenmittleres Molekulargewicht von ca. 51.000 g/mol für das Homopolymer **55**, welches damit fast doppelt so hoch wie das Ergebnis der üblicherweise verwendeten Styrolkalibration der GPC-Messungen lag (Abbildung 50 und Tabelle). Dies war zuerst unerwartet, da eine eher stäbchenförmige Struktur für das Polymer **55** angenommen wurde. Diese hätte bei einer Styrolkalibration ein höheres Molekulargewicht als tatsächlich ergeben müssen. Zu erklären ist dies dadurch, dass die Hauptmasse der Wiederholungseinheit von insgesamt 853,26 g/mol durch die Spirofluorensseitengruppe mit 651,01 g/mol verursacht wird. Da die Seitengruppe bei einem stäbchenförmigen Molekül nicht viel zum hydrodynamischen Radius der Polymerkette beiträgt, geht bei der Messung gegen einen Styrolstandard diese Information über die Masse verloren, was ein deutlich niedrigeres Molekulargewicht zur Folge hat.



**Abbildung 49:**  $^1\text{H-NMR}$  von Poly(11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyl)dibenzosuberene-2,9-ylene) (PTEHOSFDBS) (**55**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (\*).

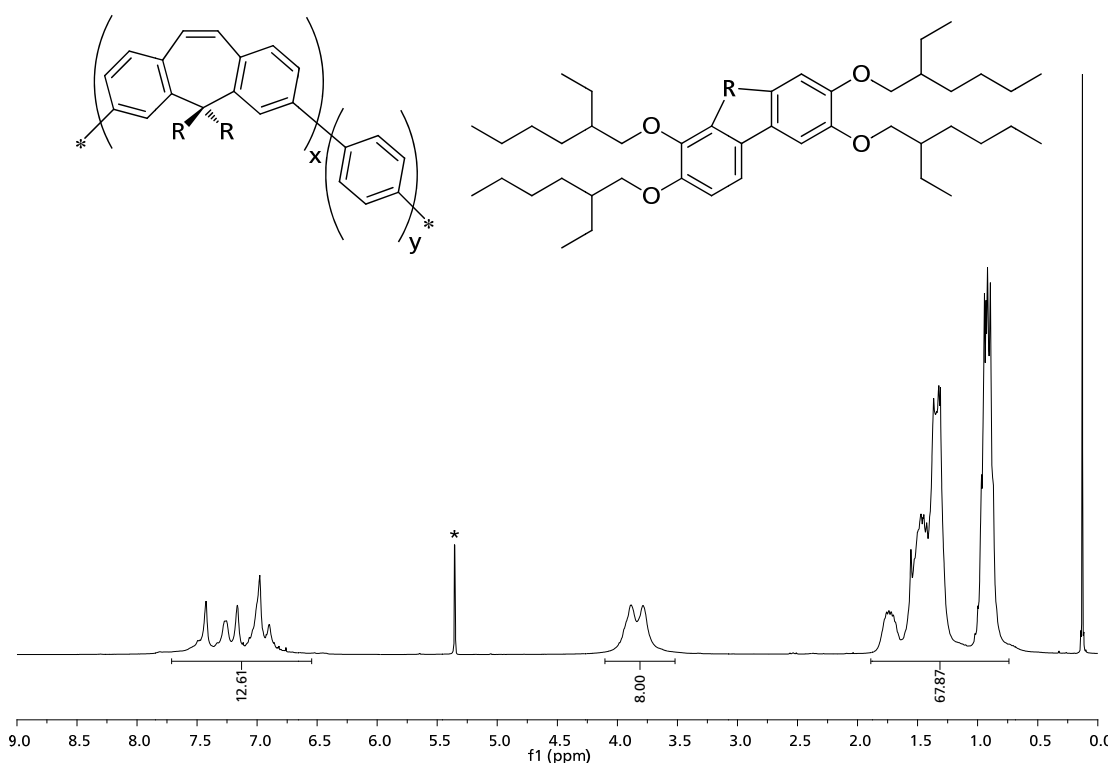


GPC-Messung	g/mol
$M_n$ (Styrol)	29.100
$M_n$ (Lichtstreuung)	50.900
$M_w$ (Styrol)	59.600
$M_w$ (Lichtstreuung)	98.800

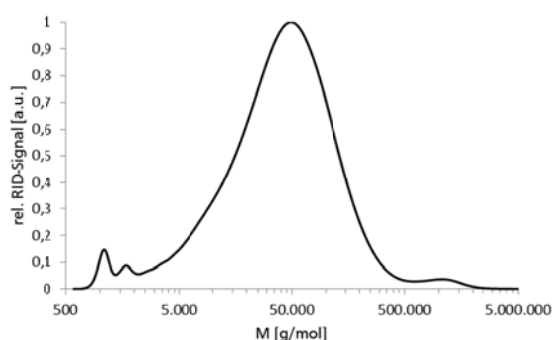
**Abbildung 50:** GPC-Messung von P(TEHOSFDBS) **55** mit Molekulargewichtstabelle (— = Styrolkalibration; ----- = Lichtstreuung; PDI = 2).

Das Phenylcopolymer **58** wurde nach dem Fällern ebenfalls als gelber Feststoff mit einer Auswaage von 512,7 mg (25 %) erhalten. Die Integrale des  $^1\text{H-NMR}$ s (Abbildung 51) ließen keinen Schluss zu, dass ein Einbau von Phenyl überhaupt stattgefunden hatte. Kalibrierte man die Protonenzahl der sauerstoffnahen Protonen der Spirofluorengruppe bei ca. 3,8 ppm auf acht, so ergab sich eine Abweichung im Integral der aromatischen Protonen von 0,61. Da die Kalibration sich auf die Suberenwiederholungseinheit beschränkte musste diese Abweichung durch die eingebauten 1,4-Phenyleinheiten verursacht worden sein.

Daraus ergibt sich ein Anteil von 5 % an eingebautem Phenylcomonomer, was für eine YAMAMOTO-Polymerisation absolut untypisch war. Da das Comonomer 1,4-Dibrombenzol (**56**)



**Abbildung 51:**  $^1\text{H}$ -NMR von Poly(11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyl)dibenzosuberene-2,9-ylene-co-phen-1,4-ylene) (PTEHOSFDBScOP) (**58**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (\*).



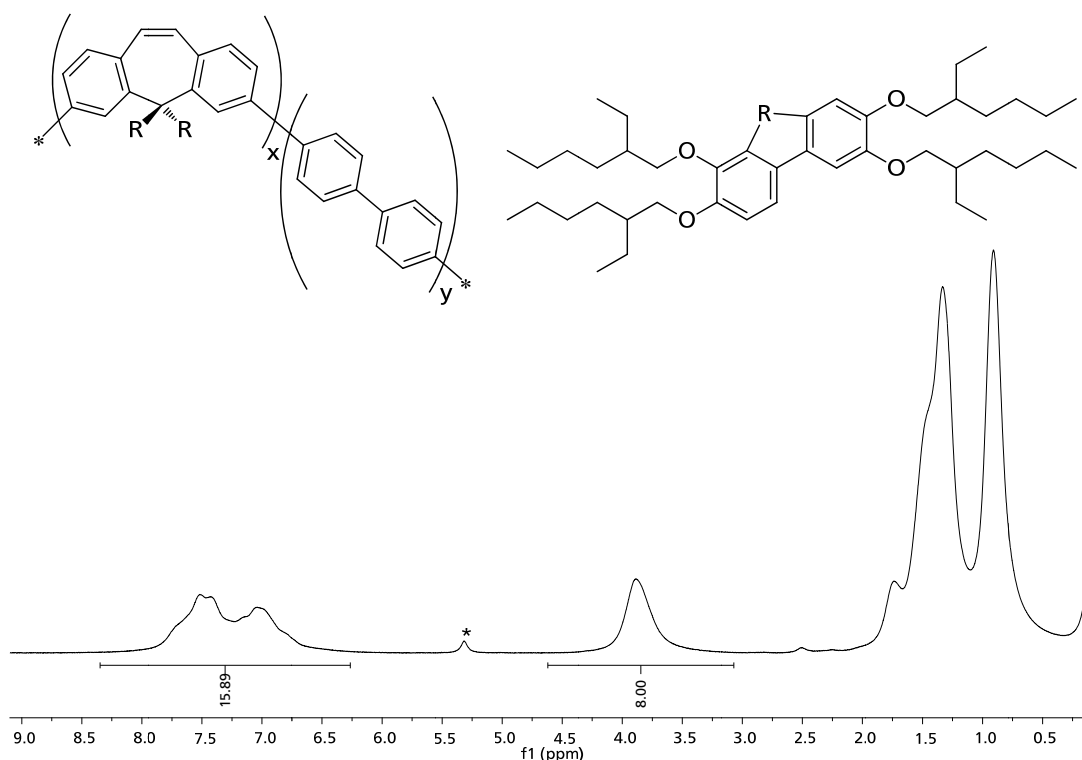
GPC-Messung	g/mol
$M_n$	17.100
$M_w$	66.900

**Abbildung 52:** GPC-Messung von P(TEHOSFDBScOP) **58** mit Molekulargewichtstabelle (PDI = 3,9; Styrolkalibration).

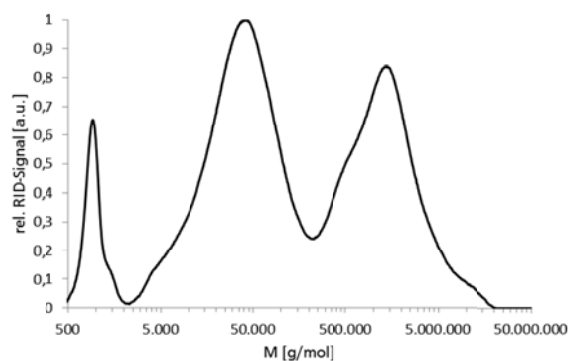
keine andere Reaktivität als das Monomer **49** besitzen sollte, ließ sich kein Schluss ziehen woher diese enorme Abweichung kam. Zusätzlich lag Abweichung des Integrals über den aromatischen Bereich innerhalb der Fehlertoleranz für einfache NMR-Messungen, so dass auch nur Homopolymer hätte vorliegen können. Abweichungen in der GPC-Messung sowie in den zu messenden UV/Vis-, PL- und im Elektrolumineszenz (EL)-Spektren zu denen des Homopolymers **55** sollten hier Klarheit liefern.

Vergleich man die GPC-Kurve des Phenylcopolymers **58** mit der des Homopolymers **55**, so sieht man, dass die Hauptverteilungen bei etwa den gleichen Molekulargewichten liegen (Abbildung 52). Die Maxima unter  $5.000 \text{ g/mol}$  konnten auf Abbrüche während der Polymerisation, oder vorzeitig ausgefallene Ketten mit hohem Phenylanteil zurückgeführt werden. Wobei das  $^1\text{H}$ -NMR (Abbildung 51) eher die erste Annahme bestätigte. Auffällig war

auch die Verteilung bei etwa  $1.000.000 \text{ g/mol}$ , welche auf eine leichte Aggregatbildung hindeutete. Dies war für ein Spirofluoreneinheiten enthaltendes Polymer atypisch, da diese eine Aggregatbildung verhindern sollten. Vermutlich ließ sich hier eine sogenannte  $\pi$ -Stapelung (*engl.  $\pi$ -stacking*) längerer Phenylenbereiche beobachten, welche laut NMR zu 5 % enthalten sein sollten. Dies würde den hydrodynamischen Radius des Polymers stark verändern, so dass ein deutlich erhöhtes Molekulargewicht, im Vergleich zur nicht aggregierten Kette, ermittelt werden würde. Würde diese Annahme zutreffen, so müsste eine Vergrößerung der Phenylenbereiche, wie z. B. im Biphenylcopolymer **59**, zu einer Vergrößerung des aggregierten Peaks führen.



**Abbildung 53:**  $^1\text{H}$ -NMR von Poly(11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyl)dibenzosuberene-2,9-ylene-co-biphen-4,4'-ylene) (PTEHOSFDBScBP) (**59**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (\*).



GPC-Messung	g/mol
$M_n$	9.200
$M_w$	481.370

**Abbildung 54:** GPC-Messung von P(TEHOSFDBScBP) **59** mit Molekulargewichtstabelle (PDI = 52,6; Styrolkalibration).

---

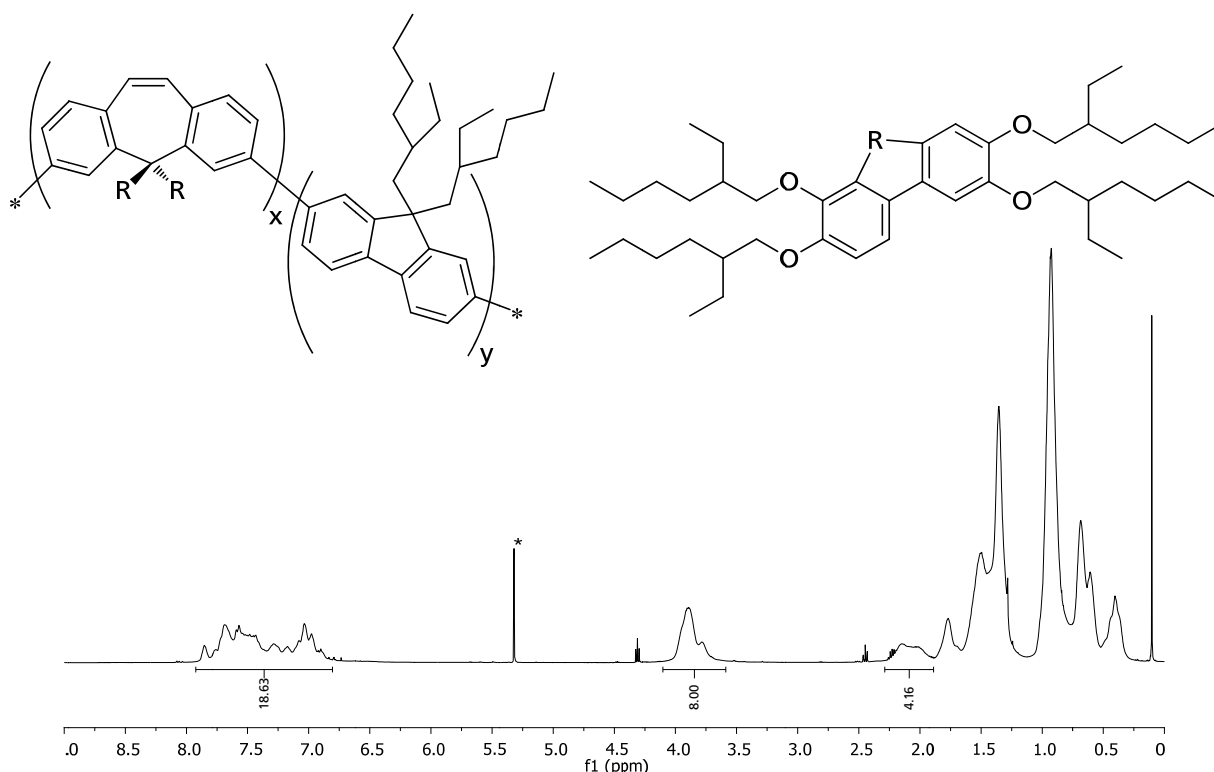
Das ebenfalls gelbe Copolymer **59** mit 4,4'-Dibrombiphenyl (**23**), wurde nach dem Fällen als Feststoff mit einer Auswaage von 535,8 mg (41 %) erhalten. Die im  $^1\text{H}$ -NMR (Abbildung 53) auftretende, besonders starke Verbreiterung der Signale war auf ein vergelen der NMR-Probe während der Messung zurückzuführen. Davon betroffen war auch das Lösemittelsignal. Dieses vergelen lässt den Schluss zu, dass bei dieser Polymerisation ein besonders hohes Molekulargewicht erreicht wurde. Durch Vergleich der Integralintensitäten der sauerstoffnahen Protonen des Suberenbausteins mit der des Aromatenbereichs ergab sich ein Anteil von ca. 33 % an Biphenyl im Copolymer **59**.

Die GPC-Messung des Biphenylcopolymers **59** bestätigte die Vermutung des hohen Molekulargewichtes aus der NMR-Messung. Die Molekulargewichtsverteilung war dabei aber trimodal mit Maxima bei ca. 1.000, 46.000 und 1.500.000  $^{\circ}/_{\text{mol}}$  sowie einigen Schulterpeaks (Abbildung 54). Dementsprechend stark differierten die aus der Styrolkalibration ermittelten mittleren Molekulargewichte (Abbildung 54, Tabelle) die somit keine Aussagekraft besaßen. Ursache für das Auftreten des unteren Maximums war vermutlich das vorzeitige Ausfallen von Ketten mit hohem Biphenylanteil, bei denen die löslichkeitsvermittelnde Wirkung des Suberenbausteins nicht mehr ausreichte. Wie bereits beim P(TEHOSFDBS<sub>co</sub>P) **58** beobachtet sah der Intensität stärker ausgeprägt war als beim Copolymer **58**. Dies bekräftigte die Vermutung der Aggregatbildung über  $\pi$ -stacking der phenylenhaltigen Bereiche.

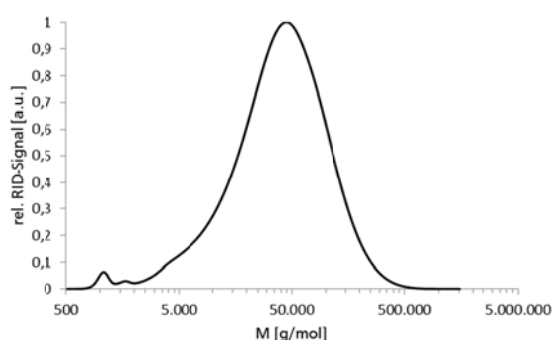
Nach der Fällung wurde das letzte Copolymer **60** mit 2,7-Dibrom-9,9-di(2-ethylhexyl)fluoren (**57**) ebenfalls als gelber Feststoff mit einer Auswaage von 518 mg (22 %) erhalten. Bezog man auch hier die Integralintensität der sauerstoffnahen Protonen des Suberenbausteins auf die des aromatischen Bereiches (Abbildung 55), so erhielt man hier das angestrebte Comonomerverhältnis von etwa 50:50 im Polymer. Diese ließ sich auch mit dem Alkylsignal bei etwa 2,3 ppm berechnen, welches durch Vergleich mit dem Homopolymer **55** den Brückenkohlenstoff nahen Protonen des Fluorens zugeordnet werden konnte. Auffällig war das asymmetrische Protonensignal der sauerstoffnahen Protonen des Suberenbausteins. Diese wurde vermutlich durch die unterschiedliche chemische Umgebung im Polymerrückgrat für den Suberenbaustein verursacht. Gleiches ließ sich für die Brückenkohlenstoff nahen Alkylprotonen des Fluorenbausteins beobachten.

Durch die Copolymerisation mit dem Dialkylfluoren **57** verbesserte sich die Löslichkeit der Oligomere während der Polymerisation deutlich, was sich in einem ähnlich hohen Molekulargewicht zeigte wie beim Homopolymer **55**. Neben der kleinen Verteilung bei niedrigen Molekulargewichten, welche auf Abbrüche zu Beginn der Polymerisation zurückzuführen war, zeigt sich hier keine weitere Verteilung bei hohen Molekulargewichten wie beim Phenyl- **58** und Biphenylcopolymer **59**. Augenscheinlich verhinderten hier die Alkylketten der Fluorenbereiche ein  $\pi$ -stacking der phenylhaltigen Bereiche, was die Annahme der Aggregatbildung mit zunehmendem Anteil an unsubstituierten Phényleinheiten ebenfalls untermauerte. Verglich man alle mittels YAMAMOTO-Reaktion hergestellten Polymere miteinander so lagen deren Maxima im Bezug zur Styrolkalibration alle bei etwa 45.000  $^{\circ}/_{\text{mol}}$ . Scheinbar stieß die Polymerisation hier an eine Grenze was die Größe der Polymerkette betraf. Da schon das Homopolymer ein höheres Molekulargewicht besaß als die Styrolkalibration anzeigte, war dies auch für die Copolymere **58-60** zu erwarten. Dies konnte aber auf Grund der Aggregatbildung und der enthaltenen Oligomere durch Abbrüche nicht mittels Lichtsteuungsmethoden überprüft werden.





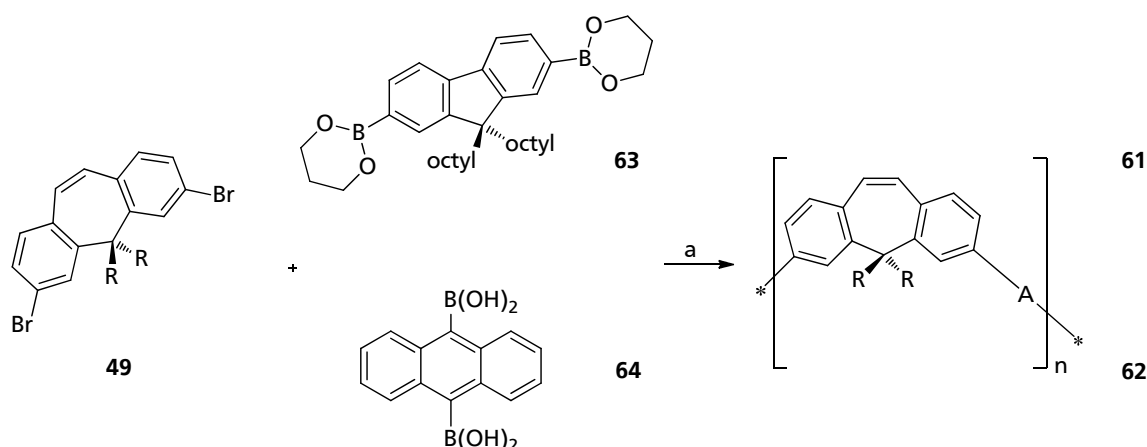
**Abbildung 55:**  $^1\text{H}$ -NMR von Poly(11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyl)dibenzosuberene-2,9-ylene-co-9,9-di(2-ethylhexyl)fluorene-2,7-ylene) (PTEHOSFDBScF2/6) (**60**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (\*).



GPC-Messung	g/mol
$M_n$	21.100
$M_w$	54.300

**Abbildung 56:** GPC-Messung von P(TEHOSFDBScF2/6) **60** mit Molekulargewichtstabelle (PDI = 2,6; Styrolkalibration).

Wie bereits erwähnt bot die SUZUKI-Kupplung, im Vergleich zur YAMAMOTO-Kupplung, die Möglichkeit alternierende Copolymere herzustellen. Um herauszufinden ob die Emissionswellenlänge abhängig von der Anordnung der Monomerbausteine im Copolymer war, wurde zum Vergleich das alternierende Copolymer Poly(11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyl)dibenzosuberene-2,9-ylene-alt-9,9-di-*n*-octylfluorene-2,7-ylene) (PTEHOSFDBSaltF8) (**61**) synthetisiert. Diese konnte dann mit dem bereits vorhandenen statistischen Copolymer **60** verglichen werden. Zusätzlich erlaubte die SUZUKI-Kupplung die Verwendung von *ortho*-substituierten Verbindungen, welche in der YAMAMOTO-Kupplung Probleme bereiteten.<sup>114</sup> Aus diesem Grund wurde das Poly(11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyl)dibenzosuberene-2,9-ylene-alt-antracene-9,10-ylene) (PTEHOSFDBSaltAnt) (**62**) ebenfalls auf diesem Weg synthetisiert (Schema 29).

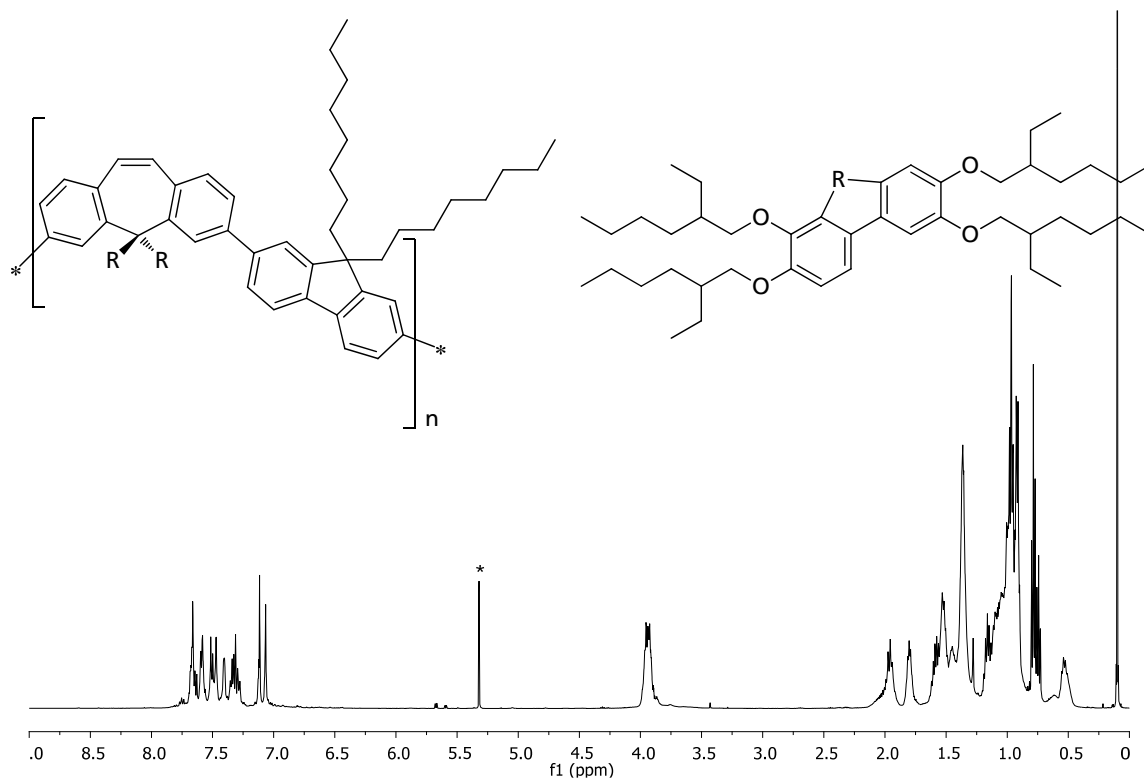


**Schema 29:** Synthese der alternierenden Copolymere **61** und **62** ( $R = 9\text{-Spiro}(2,3,6,7\text{-tetra}(2\text{-ethylhexyl-oxy})\text{fluorenyl})$ ); a)  $K_2CO_3$ , Tetrakis, Toluol, Wasser,  $110\text{ }^\circ\text{C}$ , 36 % **61**, 11 % **62**.

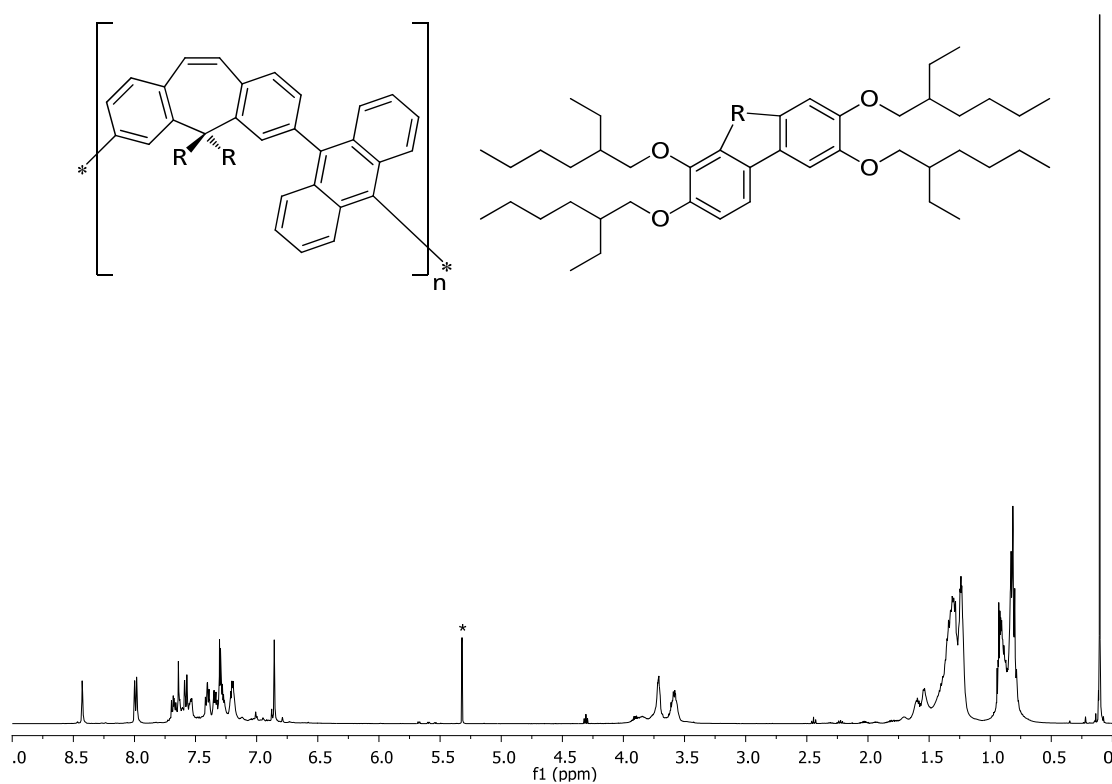
Für die Polymerisationen nach SUZUKI wurden das Bromid **49** und die entsprechende Boronsäure vorgelegt und die Katalysatormischung zugegeben, wobei die Reaktionsmischung schwarz-braun wurde. Nach zwei Tagen ließen sich unter Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 366 nm erste fluoreszierende Oligomere in der Reaktionsmischung nachweisen. Das mit 9,9-Dioctylfluoren-2,7-diboronsäure-bis(1,3-propandiol)ester (**63**) hergestellte, alternierende Copolymer **61** fiel dabei als dunkelgelber Feststoff mit einer Auswaage von 93,9 mg (36 %) an. Das aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$  (Abbildung 57) zeigte eine starke Aufspaltung der Signale im aromatischen Bereich, welche keine Bandenverbreiterung aufwiesen. Dies ließ vermuten das hier nur kurzkettinge Oligomere erhalten wurden. Die sauerstoffnahen Protonen der Alkylketten des Suberenbausteins zeigten hier, anders als bei den bisherigen Polymeren, keine unterschiedliche chemische Verschiebung.

Das alternierende Copolymer **62** mit Antracen-9,10-diboronsäure-bis(pinakol)ester (**64**) fiel – im Vergleich zu den YAMAMOTO-Polymeren **55-60** und dem mit Fluoren alternierenden **61** – als blassgelber Feststoff mit einer Auswaage von 225,5 mg (11 %) an. Das aufgenommene  $^1\text{H-NMR}$  (Abbildung 58) zeigte ebenfalls eine starke Aufspaltung des aromatischen Bereichs sowie keine deutliche Verbreiterung der Signale. Diese ließ sich aber für die Alkoxyseitenketten beobachten.

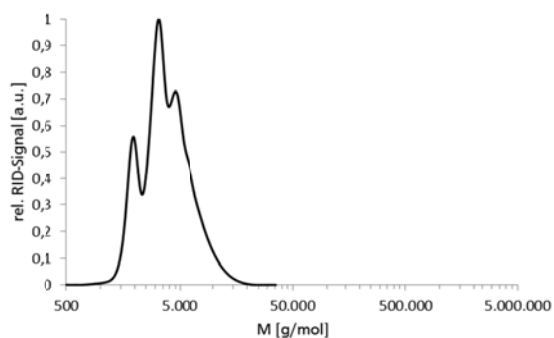
Betrachtete man die GPC-Kurven der alternierenden Copolymere **61** und **62** (Abbildung 59, Abbildung 60) so zeigte sich, dass in beiden Fällen nur Oligomere von etwa zwei bis sechs Wiederholungseinheiten erhalten wurden. Als Ursache hierfür war vornehmlich die schwierig abzuschätzende Einwaage an Dibenzosuberenmonomer **49** verantwortlich. Auch wenn aus den vorherigen Polymerisationen der etwaige Anteil in der Monomermischung bestätigt wurde, so führen doch schon geringe Abweichungen hier zu einer drastischen Verringerung des Molekulargewichtes. Auf Grund der Kürze der Ketten, sowie der geringen Auswaage war dieses Material vorerst nicht für den Bau einer OLED zu gebrauchen. Trotzdem sollten UV/Vis- und PL-Spektren der Oligomere es erlauben weitere Schlüsse über die Farbgebung der Materialien zu ziehen.



**Abbildung 57:**  $^1\text{H-NMR}$  von Poly(11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyl)dibenzosuberene-2,9-ylene-*a/t*-9,9-di-*n*-octylfluorene-2,7-ylene) (PTEHOSFDBS*a/t*F8) (**61**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (\*).

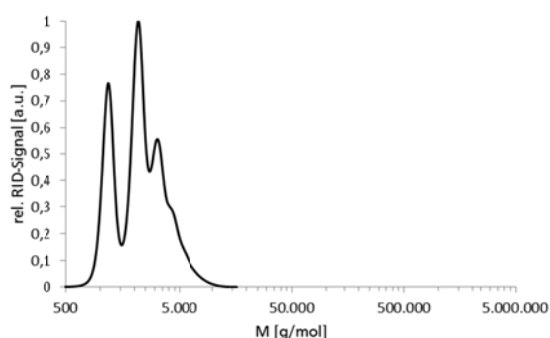


**Abbildung 58:**  $^1\text{H-NMR}$  von Poly(11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyl)dibenzosuberene-2,9-ylene-*a/t*-anthracene-9,10-ylene) (PTEHOSFDBS*a/t*Ant) (**62**) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (\*).



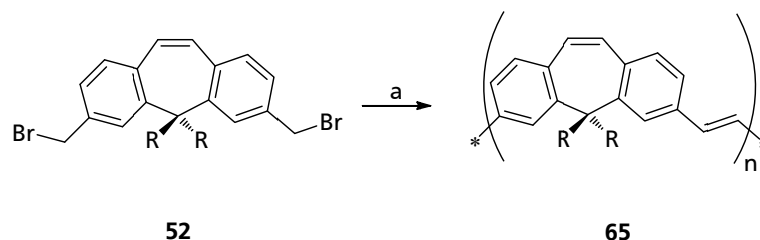
GPC-Messung	g/mol
$M_n$	3.400
$M_w$	4.400

**Abbildung 59:** GPC-Messung von P(TEHOSFDBSaltF8) **61** mit Molekulargewichtstabelle (PDI = 1,3; Styrolkalibration).



GPC-Messung	g/mol
$M_n$	2.000
$M_w$	2.600

**Abbildung 60:** GPC-Messung von P(TEHOSFDBSaltAnt) **62** mit Molekulargewichtstabelle (PDI = 1,3; Styrolkalibration).

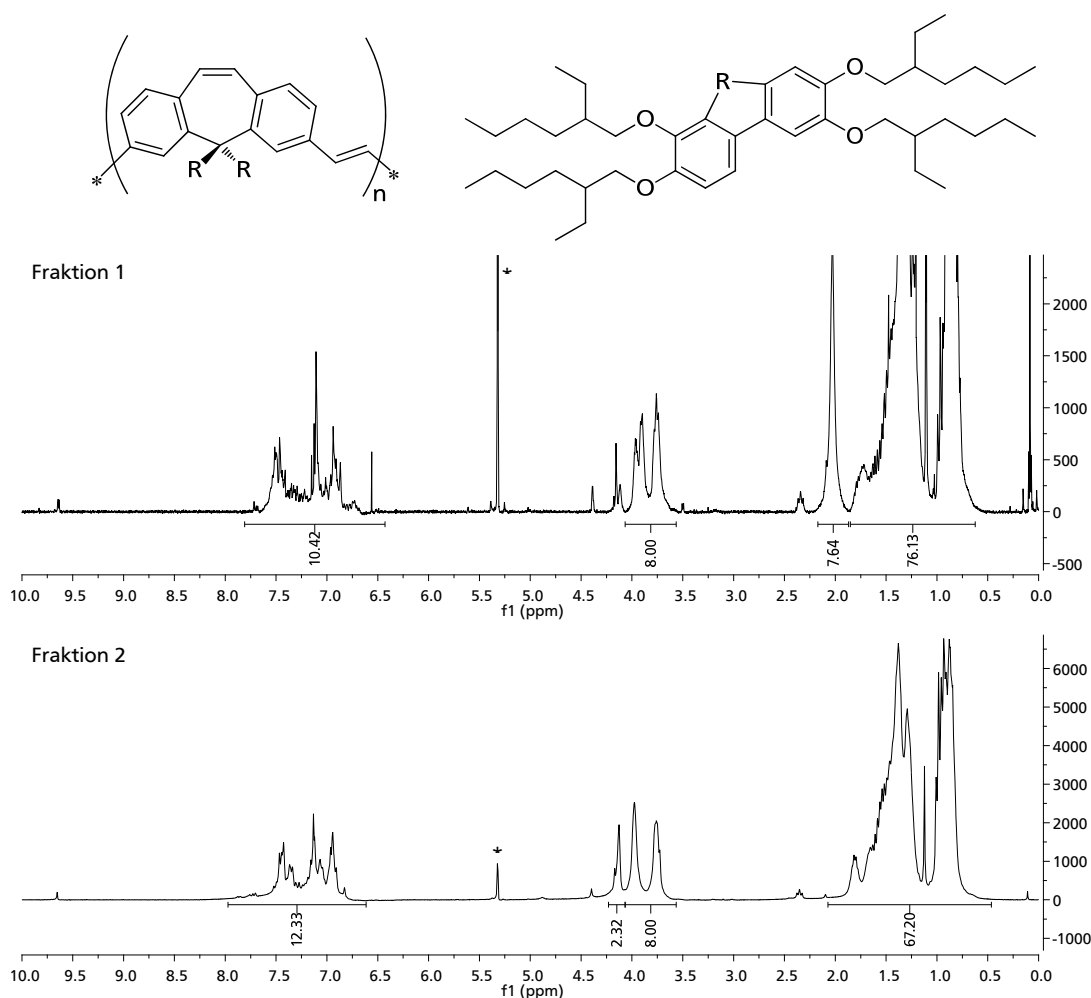


**Schema 30:** Synthese des alternierenden Copolymers **65** (R = 9-Spiro(2,3,6,7-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl); a) KOt-Bu, THF, -78 °C → RT.

Für das mittels der Polymerisation nach GILCH herzustellende Poly(11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzosuber-2,9-ylen-alt-1,2-vinyl) (PTEHOSFDBSaltV) (**65**) wurde der Dibrommethylenbaustein **52** mit einem deutlichen Überschuss an Kalium-*tert.*-Butanolat (KOt-Bu) versetzt, um die Polymerisation zu starten. Dies war der ungenauen Einwaage geschuldet, da aufgrund der Zersetzung des Monomerbausteins keine Aussage über die genaue Zusammensetzung getroffen werden konnte. Hierbei intensivierte sich nach der Zugabe die gelbe Farbe der Reaktionsmischung bis sie leicht orange wurde. Während des Auftauens färbte sie sich dann grün-braun. Nach der Aufarbeitung und zweimaligem Fällern wurden beim Zentrifugieren zwei unterschiedliche Fraktionen erhalten. Fraktion Eins (**65.1**) war ein gelber Feststoff, welcher bei der zweiten Zentrifugation nicht sedimentierte und durch dekantieren gewonnen werden konnte. Nach dem Trocknen erhielt man ein gelbes Pulver, welches relativ schlecht löslich war im Vergleich zu den bisherigen Polymeren. Die zweite

Fraktion (65.2) hingegen war ein oranger Feststoff, welcher bei der zweiten Zentrifugation sedimentierte, und so durch mehrmaliges Waschen von 65.1 abtrennen ließ. Das Sediment verhielt sich zäh und klebrig solange es feucht war, trocknete aber dann zu einem spröden Feststoff.

Das  $^1\text{H}$ -NMR von Fraktion 65.1 zeigte eine deutliche Verbreiterung der Signale für die Protonen der Alkoxyseitenketten, wie man sie für ein Polymer erwarten würde (Abbildung 61). Zusätzlich erschien bei ca. 2 ppm ein neues Signal. Kalibrierte man auf die sauerstoffnahen Protonen der Alkylreste, kam es aber zu deutlichen Abweichungen für die Intensitäten der anderen Protonensignale. Zum einen fehlten im aromatischen Bereich zwei Protonen und man erhielt eine Intensität von etwa acht Protonen für das neu erschienene Signal. Betrachtete man den Reaktionsablauf einer GILCH-Polymerisation, so könnte es sich bei dem hier isolierten Produkt um die sogenannte Poly(*para*-xylol)-Vorstufe des gewünschten PPVs 65 handeln. Die gelbe Farbe des Produktes, welche auch schon im Monomer vorlag, würde diese Annahme bestätigen, da durch die fehlende Konjugationsvergrößerung keine Farbverschiebung in der langwelligeren Spektralbereich auftreten konnte. Das neue Signal bei ca. 2 ppm wäre dementsprechend der Ethylenbrücke zuzuordnen. Leider bestätigten die Integralintensitäten diese Annahme nicht, wobei Abweichungen durch Lösemittelreste nicht

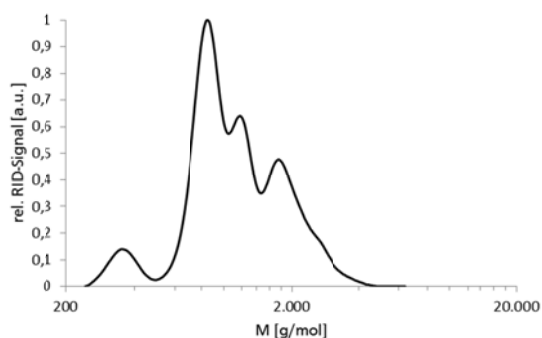


**Abbildung 61:**  $^1\text{H}$ -NMR der Fraktionen von Poly(11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzosuberen-2,9-ylen-*a/t*-1,2-vinyl) (PTEHOSFDBSa/*tV*) (65) in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  (\*).

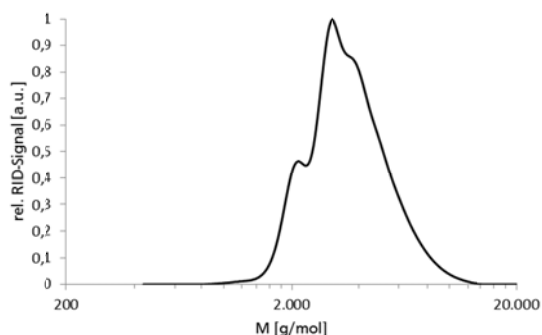
ausgeschlossen werden konnten. Ebenso war die Lage des Signals im Vergleich zu 1,2-Diphenylethan (**66**) um 1 ppm ins Hochfeld verschoben, was aber auch durch die abweichende Struktur bedingt sein könnte.

Kalibrierte man das  $^1\text{H}$ -NMR der zweiten Fraktion auf die zugehörigen Alkoxyprotonen, so erhielt man für die übrigen Intensitäten der Alkyl- und aromatischen Protonen eine zur erwarteten Struktur des Polymers **65** passende Anzahl an Protonen (Abbildung 61). Neu erschien hier ein Signal bei einer Verschiebung von etwa 4,1 ppm welches etwa zwei Protonen entsprach. Obwohl die Intensität des Signals zu der Anzahl der für die Vinyleneinheit benötigten Protonen passen würde so ist aber auch hier die Lage, wie man sie für ein PPV erwarten würde,<sup>115</sup> um 3 ppm zu weit Tieffeld verschoben. Andererseits stellte sich auch hier die Frage ob die veränderte Struktur sowie die chemische Umgebung die Lage des Signals beeinflusste. Ging man davon aus, dass die Fraktion **65.1** wirklich nicht vollständig eliminiertem Polymer und die Fraktion **65.2** aus fertigem PTEHOSFDBSaltV **65** bestand, so ließ dies nur den Schluss zu, dass die Polymerisation zu Beginn des Auftauens noch nicht vollständig abgeschlossen war. Infolgedessen polymerisierte der Ansatz nicht – wie für eine GILCH-Polymerisation normalerweise üblich – weiter sondern zersetzte sich. Dies würde auch den Farbwechsel der Reaktionsmischung zu grün-braun erklären.

Für das GILCH-Polymer **65** war auf Grund des eingesetzten Eduktes und des Reaktionsverlaufs ein ähnlich geringes Molekulargewicht zu erwarten, wie für die SUZUKI-Polymere **61** und **62**. Betrachtete man die gegen Styrol aufgenommenen GPC-Kurven der beiden Fraktionen **65.1** und **65.2** (Abbildung 62) so zeigte sich, dass Beide relativ kurze Ketten enthielten, was die Annahme eines vorzeitigen Abbruchs der Reaktion bestätigte. Das höhere Molekulargewicht der zweiten Fraktion, im Vergleich zur Ersten, könnte dabei durch die konformelle Einschränkung der angenommen Vinyleneinheit verursacht worden sein. Andererseits könnte



GPC-Messung <b>65.1</b>	g/mol
$M_n$	1.026
$M_w$	1.303



GPC-Messung <b>65.2</b>	g/mol
$M_n$	3.324
$M_w$	3.943

**Abbildung 62:** GPC-Messungen von P(TEHOSFDBSaltV) **65** mit Molekulargewichtstabelle (PDI = 1,3 **65.1**; 1,2 **65.2**; Styrolkalibration).

---

es sich dabei auch um ein absolut größeres Molekulargewicht handeln, wofür das Sedimentieren dieser Fraktion im Vergleich zu **65.1** sprechen würde. Unter der Annahme reiner Ethylenverbrückung zwischen den Suberenbausteinen ergibt sich für die Wiederholungseinheit von **65.1** ein Molekulargewicht von  $881,32 \text{ g/mol}$ , bzw. unter der Annahme der Vinylverknüpfung  $879,3 \text{ g/mol}$  für **65.2**. Damit ergaben sich Kettenlängen von etwa zwei bis fünf Einheiten. Auch hier waren die erhaltenen Ketten somit zu kurz für die Untersuchung in einem Device, so dass man sich auch hier auf spektroskopische Untersuchungen in Lösung beschränken musste.

---

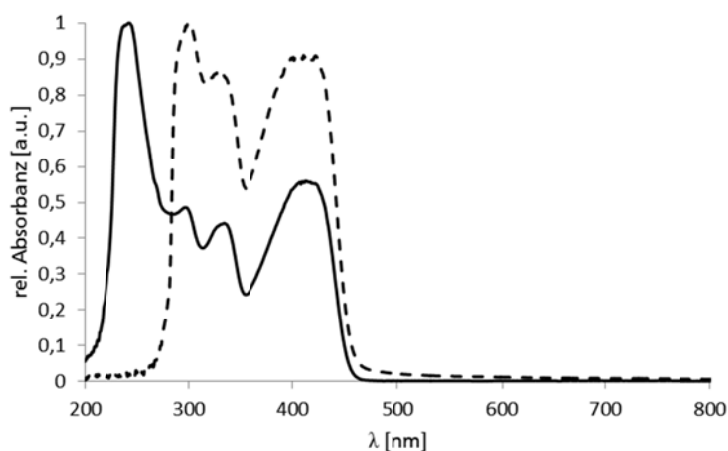
## 6. Spektroskopische Untersuchungen

---

Nachdem nun alle erforderlichen Polymere synthetisiert waren, stand als nächster Punkt die spektroskopische Charakterisierung der einzelnen Polymere an. Hierfür war zunächst eine Vermessung des Absorptionsverhaltens mittels UV/Vis-Spektroskopie als erstes wichtig, um für die späteren PL-Messungen die Anregungswellenlänge festlegen zu können. Gleichzeitig sollten hier auch schon erste Unterschiede zwischen den einzelnen Polymeren zu sehen sein. Da sich schon während der Aufarbeitung der Polymere ein unterschiedliches Fluoreszenzverhalten in Abhängigkeit vom Lösemittel gezeigt hatte, erschien es lohnenswert auch schon bei den UV/Vis-Spektren diesbezügliche Messungen zu unternehmen. Der Gedanke dahinter war, dass sich das Absorptionsverhalten ebenfalls verändern könnte, was wiederum die Wahl der Anregungswellenlänge für die anschließenden PL-Messungen beeinflusst. Neben den PL-Messungen in Lösung waren Filmmessungen ein weiterer wichtiger Punkt da durch den Übergang zum Festkörper eine weitere Farbverschiebung auftreten könnte. Gleichzeitig boten die Filmmessungen einen besseren Vergleich mit den folgenden EL-Messungen. Dies bot damit die Möglichkeit abzuschätzen, ob auch ohne den Bau einer OLED die Emissionsfarbe bestimmt werden kann. Schlussendlich zeigten die aufgenommenen EL-Spektren sowie die Bestimmung der CIE-Farbkoordinaten in wieweit das Ziel dieser Doktorarbeit, eine neue Klasse blauemittierender Polymere herzustellen, erreicht wurde.

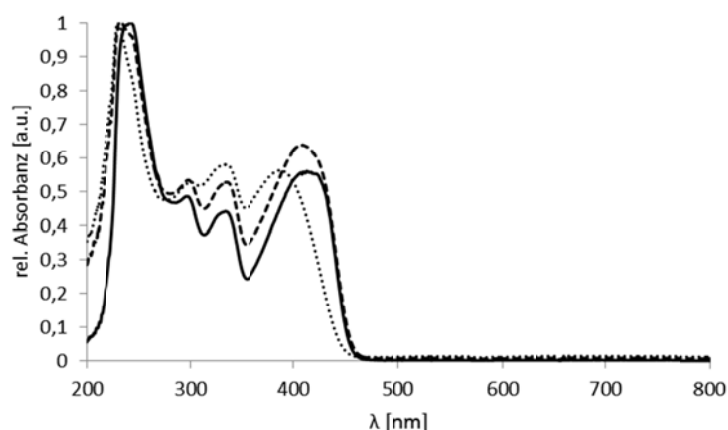
### 6.1. UV/Vis-Messungen

Vermaß man das Homopolymer **55** in Toluol, so erhielt man ein Spektrum (Abbildung 63, - - -), welches drei Absorptionsmaxima aufwies. Dabei lag die intensivste Absorptionsbande bei etwa 300 nm, gefolgt von zwei Nebenmaxima. Löste man das Polymer **55** in THF oder DCM und nahm ein Spektrum auf, so erschien eine weitere Absorptionsbande bei etwa 240 nm im Spektrum (Abbildung 63, —). Gleichzeitig sank die Intensität der restlichen Banden deutlich. Ursache für das Erscheinen dieser neuen Absorptionsbande war vermutlich die Eigenabsorption des Toluols, welche das Signal vorher unterdrückte. Dagegen sprach das



**Abbildung 63:** UV/Vis-Spektrum von P(TEHOSFDBS) **55** in DCM (= —;  $\lambda_{\text{Max}}$  = 243, 296, 333, 414 nm) und Toluol (= ---;  $\lambda_{\text{Max}}$  = 300, 328, 424 nm).



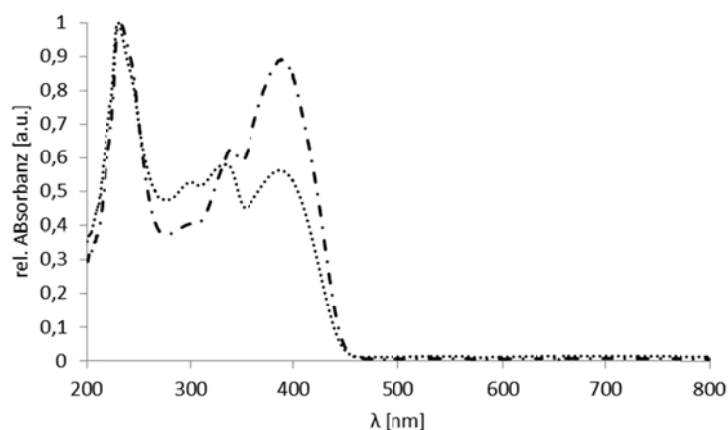


**Abbildung 64:** UV/Vis-Spektrenvergleich von P(TEHOSFDBS) **55** (= —), P(TEHOSFDBS-coP) **58** (= ----;  $\lambda_{\text{Max}} = 234, 298, 335, 406 \text{ nm}$ ) und P(TEHOSFDBS-coBP) **59** (= ····;  $\lambda_{\text{Max}} = 231, 301, 333, 388 \text{ nm}$ ) in DCM.

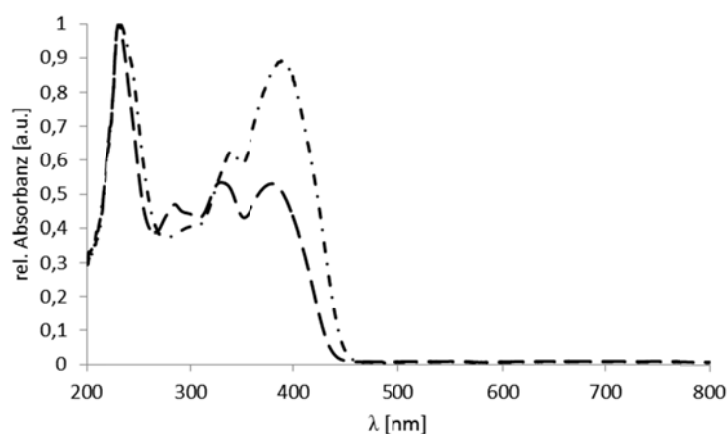
wechselnde Intensitätsverhältnis der anderen drei Absorptionsbanden, beim Wechsel des Lösemittels. Da aber weder der eine noch der andere Fall mit Sicherheit bestätigt werden konnte, wurden alle folgenden Spektren in DCM aufgenommen, um alle Absorptionsbanden zu sehen.

Das Phenylcopolymer **58** und das Biphenylcopolymer **59** zeigten ein ähnliches Absorptionsmuster, wie das Homopolymer **55** (Abbildung 64). Im Vergleich zeigte sich, dass ausgehend vom Homopolymer **55** bis zum Copolymer **59** die Intensität der Maxima bei etwa 300 nm und 330 nm kontinuierlich zunahm. Dies sprach dafür, dass dieser Absorptionsbereich durch die Anzahl der eingebauten Phenyleinheiten beeinflusst wurde. Zusätzlich schien die Absorptionsbande bei 300 nm in eine Art Sättigung der Absorption überzugehen. Ebenfalls ließ sich ein Wandern der beiden äußeren Absorptionsmaxima zu kürzeren Wellenlängen beobachten. Dabei verschob sich die linke Absorptionsbande von ca. 240 nm zu 230 nm, und die rechte Absorptionsbande von etwa 410 nm zu 390 nm. Da die rechte Absorptionsbande stärker hypsochrom verschob als die Linke verschmälerte sich dadurch das Absorptionsspektrum bei gleichzeitiger Intensitätszunahme der mittleren Absorptionsbanden. Die geringe Beeinflussung in der Lage und der relativen Intensität der linken äußeren Absorptionsbande in den Copolymeren **58** und **59** ließ darauf schließen, dass es sich hierbei um die Absorption der Vinylenbrücke oder der *cis*-Stilbeneinheit des Dibenzosuberenbausteins handelte.

Betrachtete man nun das Fluorencopolymer **60** (Abbildung 65, ·-·-) und verglich es mit dem Biphenylcopolymer **59** so ließen sich weitere Schlussfolgerungen ziehen. Zum einen verschwand die Absorptionsbande bei etwa 300 nm fast vollständig, was darauf schließen ließ, dass es sich hier um Absorptionen einzelner Phenylringe handelte. Zum anderen stieg die Intensität des Signals bei ca. 390 nm an, was höchstwahrscheinlich auf die Fluoreneinheiten im Copolymer **60** zurückzuführen war. Damit wäre auch in etwa die Lage der alkoxy-substituierten Spirofluoreneinheit des Dibenzosuberen bestimmt, da diese Absorptionsbande im Homopolymer **55** nur von diesem Strukturelement verursacht worden sein konnte. Des Weiteren ließ sich für das Maximum bei ca. 330 nm im Copolymer **59** eine Rotverschiebung zu 340 nm, im Copolymer **60** beobachten.

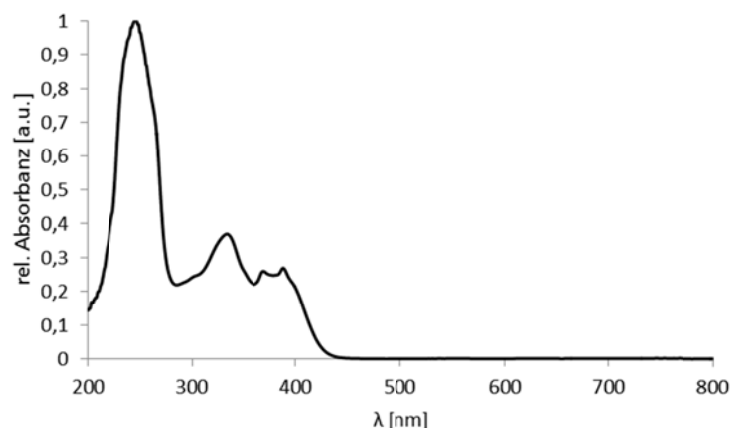


**Abbildung 65:** UV/Vis-Spektrenvergleich von P(TEHOSFDBScobP) **59** (= ····) und P(TEHOSFDBScof2/6) **60** (= ····);  $\lambda_{\text{Max}}$  = 234, 303, 338, 388 nm in DCM.

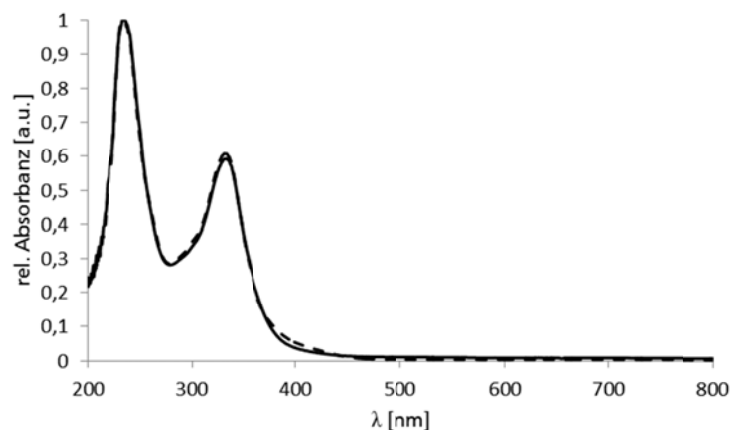


**Abbildung 66:** UV/Vis-Spektrenvergleich von P(TEHOSFDBScof2/6) **60** (= ····) und P(TEHOSFDBSa/f8) **61** (= ····);  $\lambda_{\text{Max}}$  = 232, 285, 329, 380 nm in DCM.

Zog man zum Vergleich das alternierende Fluorencopolymer **61** hinzu (Abbildung 66), so zeigte sich, dass hier die Intensität der Absorptionsbande bei 380 nm in etwa gleich hoch lag wie der bei 330 nm. Zusätzlich erscheint die Absorptionsbande, welche bei den statistischen Copolymeren bei etwa 300 nm lag, hier leicht blauverschoben bei 290 nm wieder. Die Abnahme der Intensität in der Absorptionsbande bei 380 nm im Vergleich zum statistischen Copolymer **60** zeigte, dass es sich dort um die Absorption reiner Polyfluorenbereiche handeln musste. Die mittleren beiden Absorptionsbanden schienen demnach ebenfalls durch die Konjugation des Dibenzosuberenbausteins mit seinen Nachbargruppen beeinflusst zu werden. Diese Annahme wurde durch betrachten des Spektrums des Anthracencopolymeren **62** bestätigt (Abbildung 67). Auch hier verschwand die Absorptionsbande bei 300 nm, während die Absorptionsbande bei etwa 330 nm an Intensität zunahm. Zusätzlich tauchten durch das Anthracen verursacht zwei neue Absorptionsbanden bei 370 und 390 nm auf, welche die Absorption der Spirofluoreneinheit des Suberenbausteins überlagerten.



**Abbildung 67:** UV/Vis-Spektrum von P(TEHOSFDBSa/tAnt) **62** ( $\lambda_{\text{Max}} = 246, 333, 370, 389 \text{ nm}$ ) in DCM.

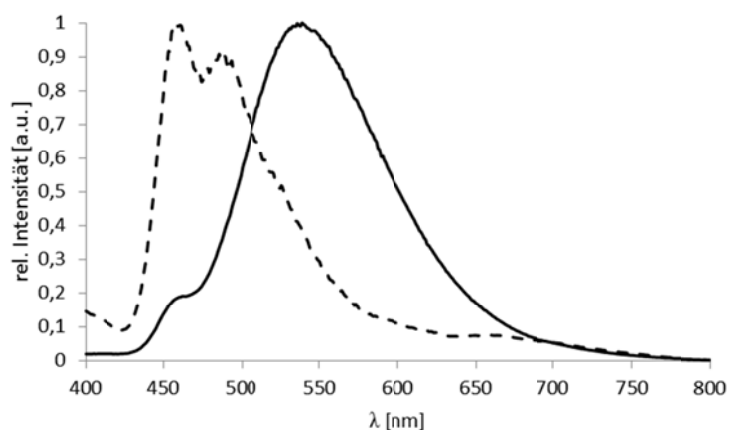


**Abbildung 68:** UV/Vis Spektren der Polymerfraktionen von PTEHOSFDBSa/tV **65** (**1** = —; **2** = - - -;  $\lambda_{\text{Max}} = 235, 331 \text{ nm}$ ).

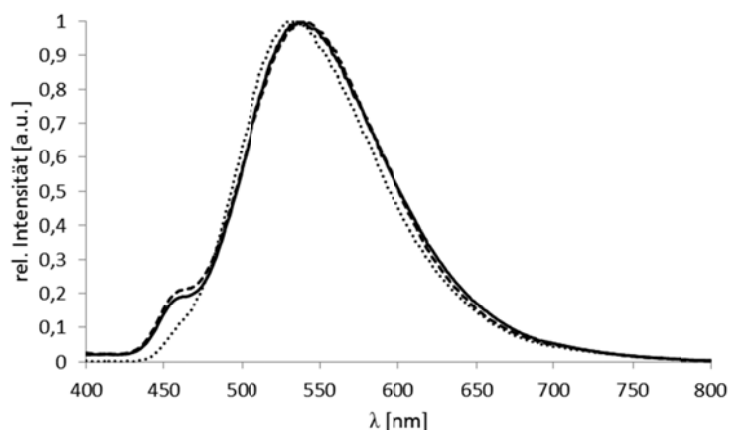
Das GILCH-Polymer **65** wich dementsprechend, durch die Alternanz mit der Vinyleneinheit, vom Absorptionsverhalten ab (Abbildung 68). Bei etwa 230 nm fand man die typische intensive Absorption des Dibenzosuberenbausteins. Dies bestätigte, dass es sich wohl eher um das *cis*-Stilbenstrukturelement handelte, welches die Absorption verursachte. Zusätzlich blieb die Absorptionsbande bei 330 nm erhalten. Aber im Bereich von 300 nm, sowie bei 400 nm ließen sich keine Absorptionsbanden finden, welche in den vorherigen Copolymeren auftraten. Auffällig war, dass beide Fraktionen (Abbildung 68, **1** = —, **2** = - - -) das gleiche Absorptionsspektrum aufwiesen. Dies sprach eigentlich gegen die Annahme der PPX-Struktur für **65.1** und der PPV-Struktur für **65.2** es sei denn, die absorbierenden Strukturelemente waren in beiden Fraktionen gleich. Damit wäre die effektive Konjugationslänge von **65.2** auch nur auf die *cis*-Stilbeneinheit beschränkt, wobei bei beiden Fraktionen die Spirofluoreneinheit bei 330 nm absorbierte. Unter Berücksichtigung dieser Beobachtungen, musste für das Absorptionssignal bei 390 nm bis 420 nm für die Polymere **55** bis **60** ein anderes Strukturelement mit größerer Konjugationslänge verantwortlich sein.

## 6.2. Photolumineszenzmessungen

Aus den Absorptionsspektren der statistischen und alternierenden Copolymeren konnte man für alle Copolymere auf eine Anregungswellenlänge von etwa 300 nm – sowohl in Toluol als auch in DCM – schließen. Ebenfalls interessant war hier der bereits erwähnte lösemittelabhängige Unterschied in der Fluoreszenzwellenlänge. Führt man entsprechende Messungen für das Homopolymer **55** durch, so bekam man in Toluol zwei Emissionsmaxima bei 460 und 490 nm. Dahingegen erhielt man in DCM nur ein Emissionsmaximum bei 540 nm und die Absorptionsbande bei 460 nm erschien nur noch als Schulter (Abbildung 69). Der mit dem Auge wahrgenommene Farbeindruck, welcher sich daraus ergab, war in toluolischer Lösung himmelblau und in DCM gelb-grünlich. Betrachtete man die Abhängigkeit der Fluoreszenzwellenlänge vom Phenylgehalt in DCM (Abbildung 70), so beobachtete man im Vergleich zum Phenylcopolymer **58** keine Veränderung. Dies war vermutlich durch den geringen Anteil an Phenyleinheiten bedingt. Im Biphenylcopolymer **59** dagegen beobachtete man das Verschwinden der Schulterbande bei etwa 460 nm und eine leichte Verschiebung des Emissionsmaximums zu kürzeren Wellenlängen.

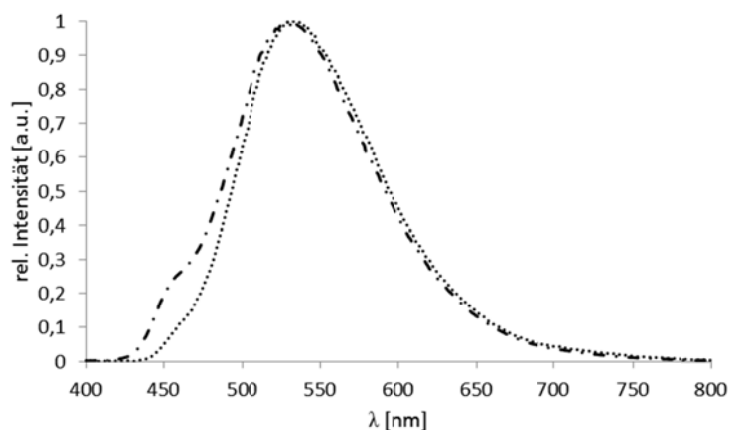


**Abbildung 69:** PL-Spektren von P(TEHOSFDBS) **55** in DCM (= —;  $\lambda_{\text{Max}} = 540$  nm) und Toluol (= ----;  $\lambda_{\text{Max}} = 460, 490$  nm).

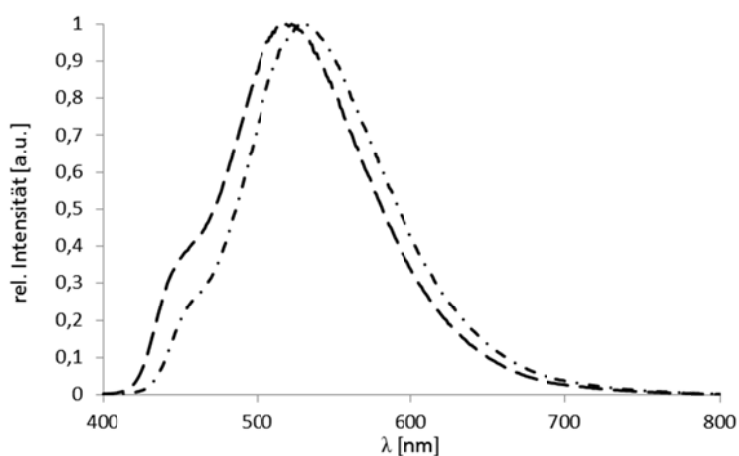


**Abbildung 70:** PL-Spektrenvergleich von P(TEHOSFDBS) **55** (= —), P(TEHOSFDBS*co*P) **58** (= ----;  $\lambda_{\text{Max}} = 540$  nm) und P(TEHOSFDBS*co*BP) **59** (= ····;  $\lambda_{\text{Max}} = 535$  nm) in DCM.

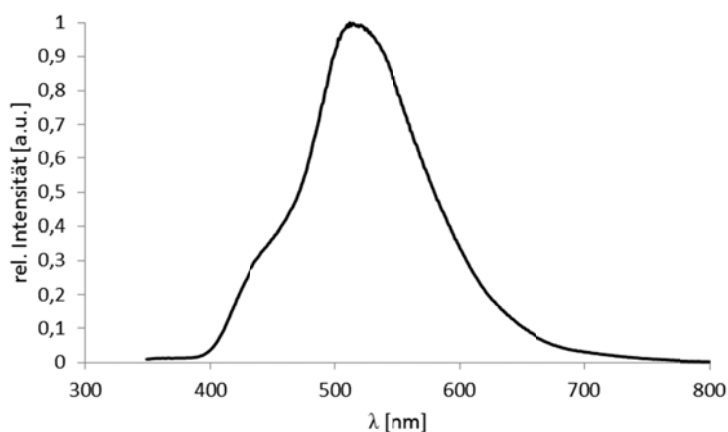
Zog man das Fluorencopolymer **60** zum Vergleich hinzu (Abbildung 71), dann beobachtete man in DCM eine weitere leichte hypsochrome Verschiebung des Maximums zu kürzeren Wellenlängen. Zusätzlich erschien die Schulterbande bei 460 nm erneut. Damit schien diese Absorptionsbande durch den Anteil an coplanaren Phenyleinheiten im Polymerrückgrad beeinflusst zu werden. Diese Vermutung wurde auch durch das alternierende Copolymer **61** in der PL-Messung bestätigt (Abbildung 72). Hier beobachtete man eine erneute Blauverschiebung des Maximums in DCM zu 520 nm sowie eine deutlich stärker ausgeprägte Schulterbande bei 460 nm. Einen Extremfall stellte in dieser Reihe das Anthracencopolymer **62** dar. Hier erfuhr nicht nur das Maximum der Emission in DCM eine Verschiebung zu kürzeren Wellenlängen von etwa 510 nm, sondern auch die Schulterbande verschob sich zu einer kürzeren Wellenlänge bei etwa 430 nm (Abbildung 73). Damit zeigte sich, dass mit steigendem Anteil an Phenyleneinheiten eine hypsochrome Verschiebung von 10 nm der Emissionswellenlänge in DCM erreicht werden konnte. Ein weiterer Blaushift um 10 bis 20 nm ließ sich durch die Synthese regioregulärer Copolymere erreichen, welche Fluoren oder Anthraceneinheiten enthielten.



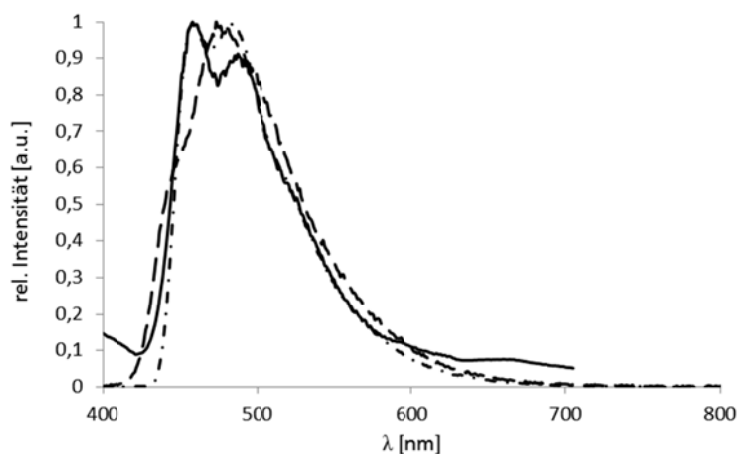
**Abbildung 71:** PL-Spektrenvergleich von P(TEHOSFDBScBP) **59** (— · — · —) und P(TEHOSFDBScF2/6) **60** (= · — · —;  $\lambda_{\text{Max}}$  = 530 nm) in DCM.



**Abbildung 72:** PL-Spektrenvergleich von P(TEHOSFDBScF2/6) **60** (= · — · —) und P(TEHOSFDBSaltf8) **61** (— — — —;  $\lambda_{\text{Max}}$  = 520 nm) in DCM.



**Abbildung 73:** PL-Spektrum von P(TEHOSFDBSa/tAnt) **62** ( $\lambda_{\text{Max}} = 510 \text{ nm}$ ) in DCM.



**Abbildung 74:** PL-Spektren der Polymere **55**, **60** und **61** (**55** = —; **60** = ····,  $\lambda_{\text{Max}} = 460, 480 \text{ nm}$ ; **61** = -·-·-,  $\lambda_{\text{Max}} = 470 \text{ nm}$ ) in Toluol.

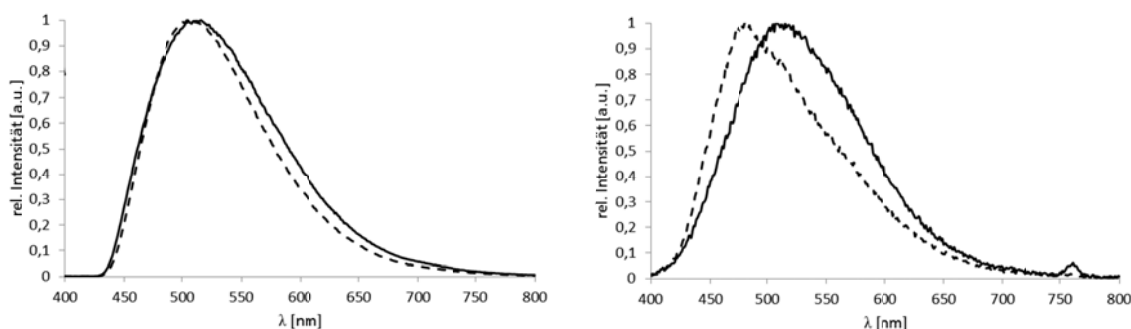
Beim Wechsel des Lösemittels zu Toluol ließ sich dabei ein anderer Effekt beobachten. Vergleich man die Polymere **55**, **60** und **61** (Abbildung 74), so beobachtete man für die Emissionsbande bei 460 nm keine Veränderung der Position, beim Übergang vom Homo- **55** zum statistischen Fluorencopolymer **60**. Für die Bande bei 490 nm hingegen beobachtete man eine Zunahme der Intensität, verbunden mit einer leichten hysochromen Verschiebung des Maximums zu etwa 480 nm. Damit war diese Bande durch den Anteil an Phenyleinheiten im Polymerrückgrat beeinflussbar. Die Auswirkung der Regioregularität ließ sich im Vergleich mit dem alternierenden Fluorencopolymer **61** sehen. Hier bewirkte diese eine Koaleszenz der vorher getrennten Banden bei einem Emissionsmaximum von 470 nm.

Damit zeigte sich ein deutlicher Unterschied im Emissionsverhalten der Polymere in Toluol und in DCM. Während in toluolischer Lösung nur eine geringe Beeinflussung der Emissionsbanden stattfand und keine Blauverschiebung zu beobachten war, zeigten die Messungen in DCM einen deutlichen Einfluss des Comonomers auf das Emissionsverhalten. Dies zeigte, dass das Lösemittel direkten Einfluss auf die Lebensdauer des angeregten Fluoreszenzzustandes auf dem Polymerrückgrat nahm. Durch die vergrößerte Lebensdauer erfuhr das Fluoreszenz-

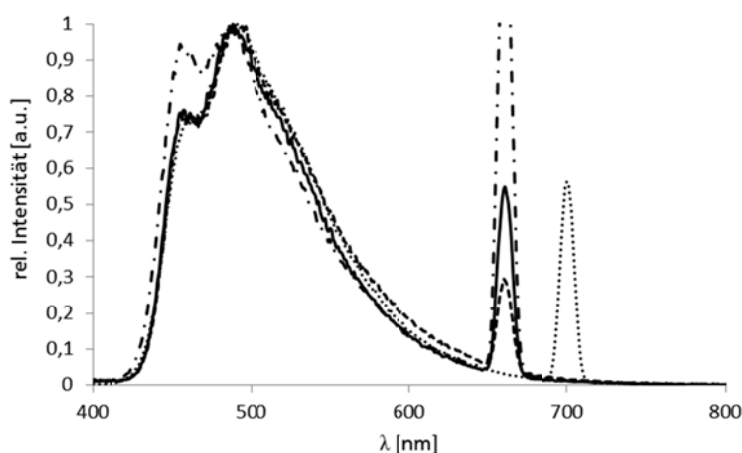
maximum – z. B. für das Homopolymer **55** – so eine Verschiebung von 460 nm in Toluol zu 540 nm in DCM.

Für die zwei Fraktionen des GILCH-Polymers **65** ergab sich daraus ein weiteres interessantes Bild, was bei der Zuordnung der möglichen Strukturen hilfreich war. Hierzu wurden von jeder Fraktion je ein PL-Spektrum in DCM (Abbildung 75, *links*) und in Toluol (Abbildung 75, *rechts*) aufgenommen. Vergleich man die Emissionsmaxima für die erste Fraktion **65.1** so ließ sich kaum ein Unterschied in den Emissionsmaxima feststellen. Dies sprach dafür, dass die effektive Konjugationslänge – und damit die Fluoreszenzlebensdauer – nicht lösemittelabhängig waren. Somit lagen hier eher kurze konjugierte Bereiche ähnlich einem PPX-Analoga vor. Im Falle der Fraktion **65.2** beobachtete man dahingegen eine hypsochrome Verschiebung des Maximums von 30 nm, beim Wechsel von DCM zu Toluol. Damit schien ein ähnlicher Fall vorzuliegen wie bei den YAMAMOTO- und SUZUKI-Polymeren, was für eine PPV analoge Struktur sprach.

Die Photolumineszenzmessungen in Lösung waren dadurch, dass die emittierte Farbe von der Wahl des Lösemittels abhing, für den Vergleich mit den späteren Elektrolumineszenzmessungen nicht aussagekräftig. Deshalb war es empfehlenswert zusätzlich PL-Messungen von den



**Abbildung 75:** PL Spektren der Polymerfraktionen von PTEHOSFDBSa/tV **65** (1 = —; 2 = ----; *links:* in DCM  $\lambda_{\text{Max } 1} = 515 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{Max } 2} = 510 \text{ nm}$ ; *rechts:* in Toluol  $\lambda_{\text{Max } 1} = 510 \text{ nm}$ ,  $\lambda_{\text{Max } 2} = 480 \text{ nm}$ ).



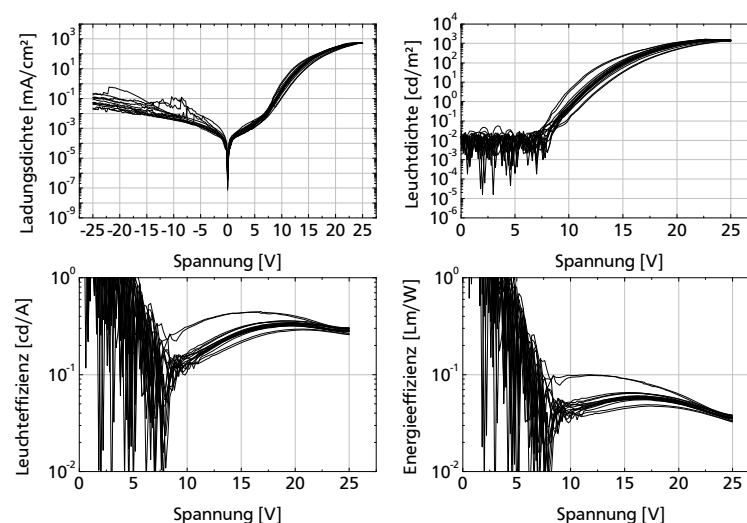
**Abbildung 76:** PL-Filmspektren der Polymere **55-60** (55 = —, 58 = ----, 59 = ····, 60 = ·-·-; *alle:*  $\lambda_{\text{Max}} = 455, 490 \text{ nm}$ ). Die Maxima über 650 nm sind auf Reflektionen der Strahlungsquelle im Glasträger zurückzuführen.

entsprechenden Polymerfilmen anzufertigen. Hierbei zeigten nur die YAMAMOTO-Polymere **55** bis **60** ausreichend gute, filmbildende Eigenschaften, weshalb sich die weiteren Messungen auf diese beschränkten. Vergleich man alle Filmmessungen miteinander (Abbildung 76), so zeigten sie alle eine Umkehr der Intensitäten der Emissionsmaxima der in Toluol gemessenen PL-Spektren. Dabei fielen alle Maxima der Copolymere **58-60** mit denen des Homopolymers **55** zusammen. Zusätzlich zeigten das Phenyl- **58** und das Biphenylcopolymer **59** einen ähnlichen Kurvenverlauf wie das Homopolymer **55**. Nur das Fluorencopolymer zeigte zusätzlich auch eine erhöhte Intensität in der Bande bei 460 nm. Alle Messungen zeigten dabei die für Festkörper typische Verbreiterung des Emissionsspektrums. Die Beibehaltung der Emissionsmaxima der toluolischen Lösungsspektren im Film, sprach dabei dafür, dass keine starken intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Ketten im Festkörper erfolgten.

### 6.3. Elektrolumineszenzmessungen

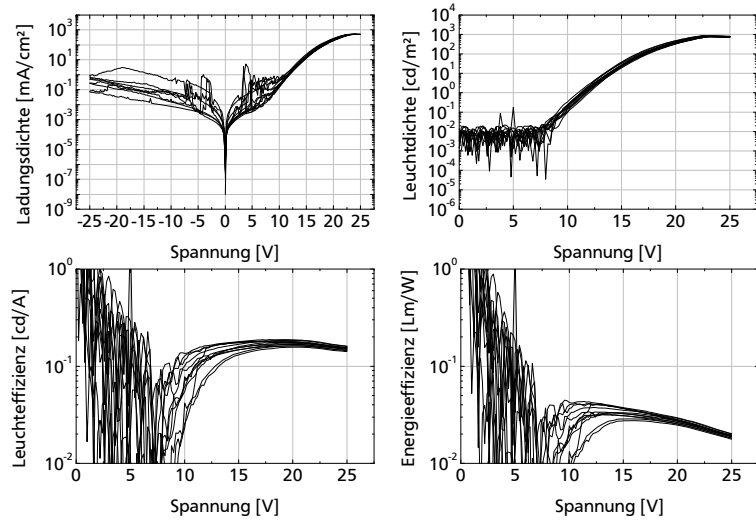
Da nur die YAMAMOTO-Polymere **55** bis **60** ausreichend gute filmbildende Eigenschaften zeigten, wurden auch nur von diesen im Fachbereich Materialwissenschaften Leuchtdioden gebaut und vermessen. In einem typischen Messaufbau wurde zur Charakterisierung zum einen die transportierte Ladungsdichte in Abhängigkeit zur angelegten Spannung bestimmt (z. B. Abbildung 77, *links oben*). Dies diente zur Bestimmung, ob es sich bei dem Material um einen *p*- oder *n*-Leitertyp handelte. Des Weiteren wurde die Leuchtdichte in Abhängigkeit zur angelegten Spannung ermittelt (z. B. Abbildung 77, *rechts oben*). Aus diesen Messkurven ließ sich neben der benötigten Mindestspannung, bei welcher das Bauteil zu leuchten beginnt, auch die maximale Leuchtkraft des Materials bestimmen. Aus diesen Kurven leiteten sich die Effizienzkurven für das emittierte Licht (z. B. Abbildung 77, *unten links*) und die benötigte Energie (z. B. Abbildung 77, *unten rechts*) ab.

Betrachtete man alle Betriebskurven zusammen (Abbildung 77-Abbildung 80), so ergab sich folgendes Bild. Bei allen Polymeren handelte es sich um *p*-Leiter, welche ab 25 V angelegter Spannung eine maximale Ladungsdichte von etwa  $1.000 \text{ mA}/\text{cm}^2$  aufwiesen. Die

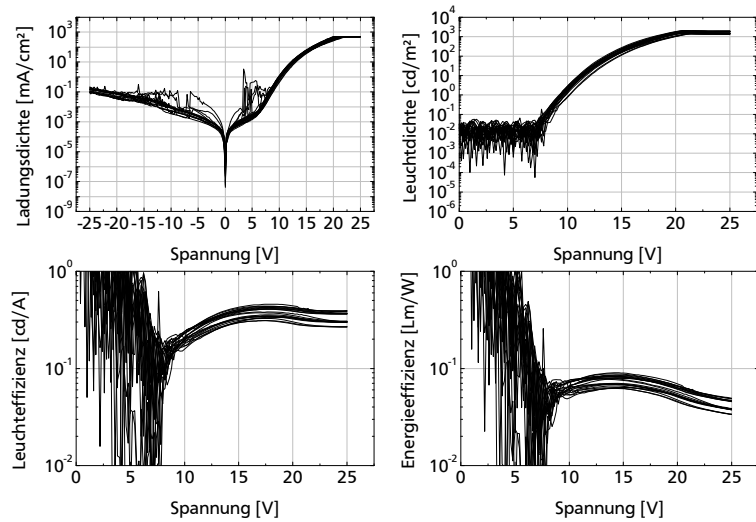


**Abbildung 77:** Betriebskurven der OLED-Devices von P(TEHOSFDBS) **55**.

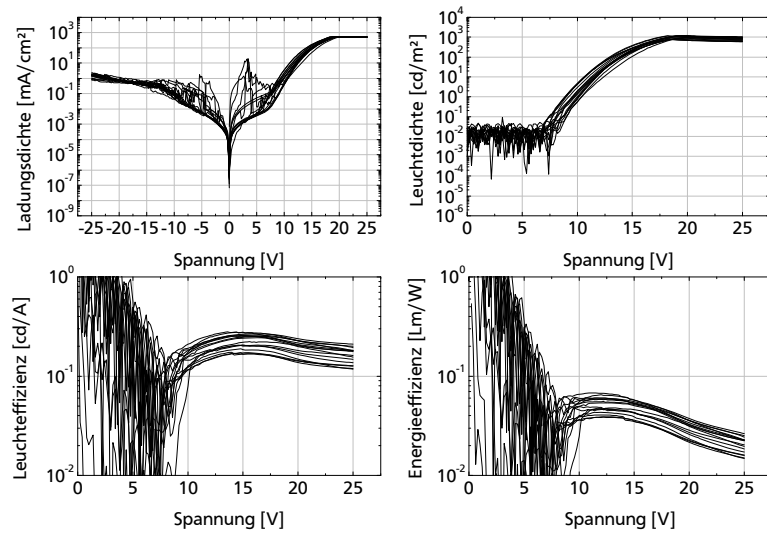




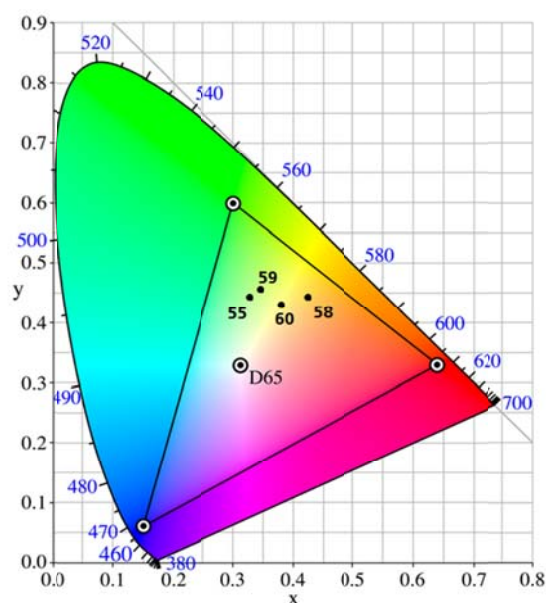
**Abbildung 78:** Betriebskurven der OLED-Devices von P(TEHOSFDBScoP) 58.



**Abbildung 79:** Betriebskurven der OLED-Devices von P(TEHOSFDBScoBP) 59.



**Abbildung 80:** Betriebskurven der OLED-Devices von P(TEHOSFDBScoF2/6) 60.

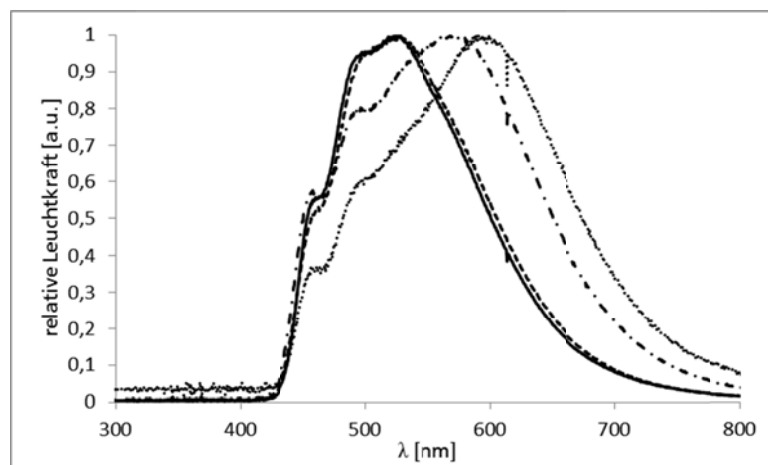


CIE-Farbkoordinaten	x	y
<b>55</b>	0,3049	0,4496
<b>58</b>	0,4225	0,4412
<b>59</b>	0,3172	0,4536
<b>60</b>	0,3703	0,4311

**Abbildung 81:** CIE-Farbkoordinatenpositionen für die Polymere P(TEHOSFDBS) **55**, P(TEHOSFDBSc<sub>o</sub>P) **58**, P(TEHOSFDBSc<sub>o</sub>BP) **59** und P(TEHOSFDBSc<sub>o</sub>F2/6) **60**.

Einschaltspannung lag dabei für alle Dioden bei etwa 8 bis 9 V. Ihre maximale Leuchtdichte von  $1.000 \text{ cd/m}^2$  erreichten Homo- **55** und das Phenylcopolymer **58** ab etwa 23 V, während das Biphenylcopolymer **59** schon bei ca. 20 V und das Fluorencopolymer **60** sogar schon bei etwa 17 V ihre maximale Leuchtdichte erreichten. Die maximale Leuchteffizienz des Homopolymers **55** wurde bei etwa 20 V erreicht und lag bei etwa  $0,5 \text{ cd/A}$ . Mit steigendem Phenylanteil in den Copolymeren **58** bis **60** verschob sich dieses Maximum zu niedrigeren Spannungen bis 15 V. Dabei schwankte die Effizienz stark zwischen 0,1 bis  $0,5 \text{ cd/A}$ . Mit dem Maximum der Energieeffizienz verhielt es sich ähnlich. Während das Homopolymer **55** erst bei ca. 17 V sein Maximum von etwa  $0,05 \text{ lm/W}$  erreichte, so erreichte das Fluorencopolymer dieses schon bei etwa 7-8 V bei etwa gleicher Effizienz. Die Verwendung eines bis mehrerer HTL, bzw. von ECHB-Materialien, könne die Lichtausbeute und die Effizienz der Dioden nochmals deutlich steigern. Die Farbpositionen nach der CIE-Normfarbtabelle für menschliche Beobachter liegen dennoch relativ weit auseinander (Abbildung 81). Neben dem bläulich-grünlichen Farbeindruck für die Polymere **55** und **59** und dem gelb-orangen für die Polymere **58** und **60** ließ sich allgemein feststellen, dass die Farben relativ blass erscheinen. Dies war unerwartet, da aus den vorhergegangenen PL-Messungen im Film ein für alle Polymere gleicher, farbintensiver Eindruck angenommen wurde.

Die deshalb zusätzlich aufgenommenen Elektrolumineszenzspektren (Abbildung 82) spiegelten diese Unregelmäßigkeiten in der emittierten Farbe wieder. So beobachtete man im Allgemeinen nochmals eine Rotverschiebung für die Emissionsmaxima aller Materialien, sowie eine starke Verbreiterung der Emissionsbande. Dabei verschob sich das Maximum der Emission auf 525 nm für das Homopolymer **55**. Für das Phenylcopolymer **58** hingegen verschob sich das Emissionsmaximum zu 590 nm, was widersprüchlich war zu der Aussage der Blauverschiebung mit steigendem Phenylanteil. Das Biphenylcopolymer **59** hingegen emittierte in der Messung wie das Homopolymer **55**, was wieder zur Erwartung aus der Film



**Abbildung 82:** EL-Spektren der Polymere **55**, **58-60** (**55** = —,  $\lambda_{\text{Max}}$  = 525 nm; **58** = ----,  $\lambda_{\text{Max}}$  = 590 nm; **59** = ····,  $\lambda_{\text{Max}}$  = 525 nm; **60** = ·-·-·-,  $\lambda_{\text{Max}}$  = 570 nm)

PL-Messung passte. Für das Fluorencopolymer **60** beobachtete man dafür in der Messung eine Verschiebung auf 570 nm. Damit ließ sich keine Abhängigkeit der emittierten Wellenlänge vom Phenylgehalt der vermessenen Polymere formulieren.

Bei der Überprüfung möglicher Ursachen wurde festgestellt, dass die Lagerung der Polymere im Fachbereich Materialwissenschaften in toluolischer Lösung stattfand. Dabei dauerte es bis zur eigentlichen Verarbeitung anderthalb Wochen. Währenddessen verfärbten sich laut Auskunft einige der Lösungen dunkelbraun. Welche dies waren konnte leider nicht mehr genau aufgeklärt werden, so dass nur vermutet werden konnte, dass es sich dabei um das Phenyl- **58** und das Fluorencopolymer **60** handelte. Als Ursache für die Farbveränderungen der Polymerlösungen, und der daraus hergestellten Devices, konnte nur ein Zersetzungsprozess der Polymere in Lösung in Frage kommen. Dieser konnte aber auch nicht für das Homo- **55** und das Phenylcopolymer **58** ausgeschlossen werden, nur weil hier im EL-Spektrum ein ähnlicher Verlauf zu beobachten war. Zusätzlich stellte sich damit auch die Frage zu welchem Zeitpunkt die Filme für die PL-Messungen angefertigt wurden, und ob diese ebenfalls betroffen waren. Bei diesem Zersetzungseffekt handelte es sich höchst wahrscheinlich – ähnlich dem Fluoren – um einen so genannten *Keto*-Defekt. Bei diesem wird unter Abspaltung der Spirofluoreneinheit, die Carbonylfunktion des Dibenzosuberens **19** zurückgebildet, was zu einer Rotverschiebung des Emissionsmaximums führte.

---

## 7. Zusammenfassung und Ausblick

---

Primäres Ziel dieser Arbeit war es, eine neue Klasse blauemittierender Polymere auf der Basis von Dibenzosuberen (1) zu etablieren. Hierfür war es zunächst notwendig einen löslichen Monomerbaustein zu synthetisieren. Zu diesem Zweck wurden verschiedene Syntheserouten – Aryl-, Alkyl-, Exomethylen- und Biphenylroute – verfolgt. Die dafür durchgeführte retrosynthetische Planung führte dabei alle Routen zurück auf ein 2,9-Dihalogeniertes Dibenzosuberenon **17** (Schema 3). Dessen bromierte Form **17a** war bereits literaturbekannt, aber nur in schlechten Ausbeuten isolierbar und unter hohem Aufwand zu reinigen. Anschließend sollten verschiedene Copolymere, insbesondere ein *cis/trans*-alternierendes Copolymer, mittels der GILCH-Polymerisation synthetisiert werden. Alle hergestellten Polymere sollten dann bezüglich ihrer spektroskopischen Eigenschaften - UV/Vis, PL und EL – charakterisiert und Aussagen über das Emissionsverhalten getroffen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit konnte die Gesamtausbeute an bromiertem Edukt **17a** auf 15 % gesteigert und die Aufarbeitung deutlich vereinfacht werden. Gleichzeitig wurde als neue, literaturunbekannte Verbindung das 2,9-Diioddibenzosuberenon (**17b**) synthetisiert, welches eine nochmals höhere Gesamtausbeute von 20 % lieferte. Von diesem Grundkörper ausgehend konnte über die Biphenylroute (vgl. Kapitel 4.5 und 5.6.3) der lösliche, literaturunbekannte Monomerbaustein 2,9-Dibrom-11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzosuberen (**49**) erhalten werden. Mit diesem Monomerbaustein wurden mittels der YAMAMOTO-Kupplung ein Homopolymer **55**, sowie statistische Copolymere mit Phenyl **58**, Biphenyl **59** und Ethylhexylfluoren **60** hergestellt. Zusätzlich wurden alternierende Copolymere mit Octylfluoren **61** und mit Anthracen **62** mittels SUZUKI-Reaktion synthetisiert. Alle so erhaltenen Polymere waren bis dato ebenfalls nicht in der Literatur beschrieben. Ausgehend vom Monomernaustein **49** wurden die noch nicht in der Literatur beschriebenen Verbindungen 2,9-Di(brommethylen)-11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzosuberen (**52**), sowie das zugehörige *cis/trans*-alternierende PPV-Analogon **65**, mittels GILCH-Polymerisation hergestellt. Dabei fielen für das Polymer bei der Aufarbeitung zwei unterschiedliche Fraktionen an, welche als die PPX-analoge Vorstufe **65.1** und das PPV-Analoga **65.2** identifiziert wurden.

In den GPC-Messungen zeigte sich, dass die Polymerisation nach YAMAMOTO das maximal erreichbare Molekulargewicht für das Homo- **55** und die Copolymere **58-60** begrenzt (vgl. Abbildung 50 - Abbildung 56). Dabei lieferte die Molekulargewichtsbestimmung mittels Lichtstreuungsmethoden ein in etwa doppelt so großes Molekulargewicht im Vergleich zur Styrolkalibration (Abbildung 50). Dies konnte auf das hohe Molekulargewicht der Spirofluoreneinheit zurückgeführt werden, welche kaum zum hydrodynamischen Radius des stäbchenförmigen Moleküls beitrug. Für die SUZUKI-Polymere **61**, **62** und das GILCH-Polymer **65** konnten nur polymodale Oligomerenverteilungen erhalten werden (Abbildung 59 – Abbildung 62). Dies schloss zwar einen Device-Bau aus, ermöglichte aber in den spektroskopischen Untersuchungen wichtige Einblicke.

Die in DCM aufgenommenen UV/Vis-Spektren der Polymere **55** bis **60** zeigten alle ein ähnliches Absorptionsmuster (Abbildung 63 - Abbildung 68). Hierbei wurden – außer für das Anthracen- **62** und das Gilch-Copolymer **65** – vier Maxima der Absorption gemessen. Auffällig war hier, genauso wie bei den späteren spektroskopischen Messungen, eine Änderung des Absorptionsverhaltens beim Wechsel des Lösemittels von DCM zu Toluol. Am Beispiel des

---

Homopolymers **55** (Abbildung 63) zeigte sich, dass die Absorptionsbande bei ca. 240 nm komplett verschwand und sich das Intensitätsverhältnis der Nebenmaxima verschob. Dieser Unterschied setzte sich in den Photolumineszenzmessungen fort. Während die Emissionsmaxima in DCM – von **55** bis **65** – immer weiter hypsochrom verschoben wurden (Abbildung 69 - Abbildung 73), blieben diese in toluolischer Lösung unverändert (Abbildung 74). Dabei erschienen die Lösungen in DCM gelb-grünlich, während in Toluol eine himmelblaue Emission beobachtet werden konnte. Damit konnte gezeigt werden, dass die Lebensdauer des angeregten Zustands stark vom verwendeten Lösemittel abhing. Das höhere Dipolmoment von DCM im Vergleich zu Toluol stabilisierte den angeregten Zustand und vergrößert so die effektive Konjugationslänge des Polymerrückgrats. Die daraufhin durchgeführten Filmmessungen, welche nur von den Polymeren **55** bis **60** möglich waren, zeigten ein ähnliches Bild wie die Fluoreszenzmessungen in toluolischer Lösung (Abbildung 76). Somit sollte diese Emission auch im eigentlichen OLED-Bauteil zu sehen sein. Die entsprechenden Elektrolumineszenzmessungen zeigten aber auf den ersten Blick keine Korrelation mit den PL-Messungen (Abbildung 82). Ursache hierfür war ein nicht näher bestimmter Zersetzungsprozess der Polymere von dem vermutet wurde, dass es sich hierbei um einen ähnlichen *Keto*-Defekt wie bei Polyfluorenen handelte. Dieser hatte eine bathochrome Verschiebung des Emissionsmaximums zur Folge. Die so erhaltenen CIE-Farbkoordinaten (Abbildung 81) waren damit nicht aussagekräftig für die synthetisierten Polymere, sollten aber aufgrund der PL-Messung im Film im blau-grünen Bereich liegen.

Zum Ende dieser Doktorarbeit stehen somit immer noch verschiedenen Fragen offen, welche in zukünftigen Arbeiten zu klären wären. Zunächst wären noch die genauen Einflüsse der alternierenden Anordnung in den Polymeren **61** und **62** zu klären. Hierfür müsste eine weitere Syntheseroute, wenn nicht sogar ein neuer Monomerbaustein, entworfen werden, welcher eine exaktere Einwaage für die Polykondensationsreaktion ermöglicht. Dieser könnte dann auch nicht dem Problem der schnellen Zersetzung des daraus resultierenden GILCH-Monomerbausteins unterliegen. Aus diesem Grund sind nochmals die Dibenzosuberenderivate mit Silizium,<sup>26</sup> Bor<sup>27</sup> und Schwefel<sup>28</sup> als Brückenatom zu erwähnen. Diese bieten, neben einem alternativen Zugang zu einem 2,9-Dihalogendibenzosuberem **17**-Analogon, auch eine Möglichkeit zur Unterdrückung des *Keto*-Defektes an dieser Position, was für eine größere Farbstabilität im späteren Bauteil sorgt. Des Weiteren kann durch Realisierung eines alkylsubstituierten Bausteins eine Beeinflussung der Emissionsfarbe durch die Spirofluoreneinheit ausgeschlossen werden. Die GILCH-Polymerisation wurde hier nur unter den üblichen Standardbedingungen durchgeführt. Zusätzlich könnten eine andere Base und/oder eine geänderte Reaktionsführung eine bessere Ausbeute und ein höheres Molekulargewicht liefern, wodurch eine vollständige und exakte Charakterisierung möglich würde. Auf der Bauteilseite könnte durch Bestimmung der HOMO/LUMO-Lagen der Polymere, mittels Cyclovoltametrie, eine bessere Anpassung der Elektroden an das Halbleitermaterial erfolgen, was dessen Leucht- und Energieeffizienz deutlich verbessern würde.

---

## 8. Experimenteller Teil

---

Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden mit einem AC 300 Spektrometer (300 MHz) und ARX 500 Spektrometer (500 MHz) der Firma Bruker bei Raumtemperatur gemessen. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben und beziehen sich auf das Lösemittel als internen Standard. Die Messfrequenz und das Lösungsmittel sind den spektroskopischen Daten in Klammern vorangestellt. Die Zuordnung der Signale erfolgt anhand der in der beistehenden Formelabbildung enthaltenen Nummerierung, und wurde mittels 2D-NMR Experimenten (COSY, HSQC, HMBC, TOCSY), oder durch Vergleich mit einer durchgeführten Inkrementrechnung zugeordnet. Die Notation der NMR-Signale erfolgt mit steigender chemischer Verschiebung nach folgendem Schema:

Chemische Verschiebung  $\delta$  (in ppm) (Multiplizität, Anzahl der Protonen, Zuordnung, gegebenenfalls Kopplungskonstanten  $^nJ_{x,y}$ ).

Die Multiplizität der Protonensignale wird mit „s“ für Singulett, „d“ für Dublett, „t“ für Triplett, „q“ für Quartett, „m“ für Multiplett, „dd“ für Dublett von Dublett usw. angegeben. Bei den Kopplungskonstanten  $^nJ_{x,y}$  stellt  $n$  die Anzahl der Bindungen zwischen den Kernen dar und  $x$  und  $y$  die Positionsnummern der koppelnden Protonen. Die Positionsnummer entspricht dabei nicht der nach JUPAC zugeordneten Zahl. Für Polymere wird keine Protonenanzahl angegeben.

UV/Vis Spektren wurden mit einem TIDAS II Spektrometer von J&M, und Photolumineszenz- und Elektrolumineszenzmessungen im Film und in Lösung mit einem Eclipse II Spektrometer der Firma Varian aufgenommen.

Die **absolutierten Lösemittel** *Hexan*, *Diethylether*, *Toluol* und *THF* wurden nach Refluxion über Natrium/Benzophenon abdestilliert und einmal unter anliegendem Vakuum eingefroren und aufgetaut und anschließend mit Argon begast, bevor sie für die Reaktion verwendet wurden. Das *Dichlormethan* für Reaktionen wurde über Kalziumhydrid getrocknet und destilliert. Für die Polyamamotoreaktion verwendetes *Dimethylformamid* wurde vor der Verwendung einmal unter anliegendem Vakuum eingefroren und aufgetaut und anschließend mit Argon begast.

Alle Versuche wurden unter **inerten Arbeitsbedingungen** in Schlenkapparaturen durchgeführt, die mit Hilfe einer Öldrehschieberpumpe evakuiert, durch Ausheizen mit einem Heißluftföhn von anhaftendem Wasser befreit und nach Abkühlen auf Raumtemperatur mit **Schutzgas** (Argon der Qualität 5.0) belüftet wurden.

**Edukte und Reagenzien** wurden bei verschiedenen Anbietern (Fisher Scientific, Sigma-Aldrich, Alfa Aesar) gekauft und entweder direkt verwendet oder vor der Benutzung nach Standardvorschrift gereinigt oder getrocknet. Beim verwendeten *n*-Butyllithium und dem *tert*-Butyllithium handelt es sich um eine 1,6 M Lösung in Hexan, und bei dem *sec*-Butyllithium eine 1,3 M Lösung in Hexan/Cyclohexan (95:5).

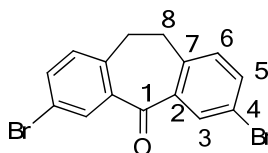
Die **gelpermeationschromatographischen Untersuchungen** erfolgten mit folgendem System:

Mobile Phase	THF
Temperatur	35 °C
Pumpe	Agilent 1260 Pump (isokratisch)
Injektion	manuell (Injektionsvolumen 100 µL)
Säulensatz	SDV-Säulensatz $10^3/10^4/10^5$ Å (Partikelgröße: 5 µm, Länge 30 cm, Durchmesser: 8 mm) der Firma PSS
Flussrate	1 mL/min
Messzeit	45 min
Detektor	<i>UV</i> : Waters Lambda Max 461 (254 nm) <i>RI</i> : Agilent 1260 RID <i>Lichtstreuung</i> : PSS SLD 700
Datenerfassung	WINGPC Unity V. 7.5 der Firma PSS
Kalibration	Polystyrol

Der **Diodenaufbau** besteht aus 15 min ozonisiertem, glasgeträgertem ITO, PEDOT : PSS (3000 rpm, 30 s, 5 min bei 110 °C; 60 nm), P(TEHOSFDBS) **55** (2500 rpm, 30 s, keine Nachtrocknung; 115 nm) oder P(TEHOSFDBScoP) **58** (2000 rpm, 30 s, keine Nachtrocknung; 110 nm) oder P(TEHOSFDBScoBP) **59** (2000 rpm, 30 s, keine Nachtrocknung; 120 nm) oder P(TEHOSFDBScoF2/6) **60** (3000 rpm, 30 s, keine Nachtrocknung; 120 nm), Ca (20 nm) und Al (100 nm). Die Filme wurden mit dem Spincoater Delta 10 der Firma BLE aufgebracht. Die Metalle werden in einer Vakuumdampfkammer aufgebracht.

### 8.1. 2,9-Dibromdibenzosuberone (17a)

In einem 100 mL Zweihalskolben mit Tropftrichter und Gasableitung in ein Waschflaschensystem gefüllt mit 2 M NaOH, werden 13,66 g (102,48 mmol, 2,2 eq) wasserfreies  $\text{AlCl}_3$  in 14,3 mL (279,48 mmol, 6,0 eq)  $\text{Br}_2$  suspendiert und auf 0 °C herabgekühlt. Nach einer halben Stunde Rühren werden langsam 9,7 g ( $w = 0,97$ , 46,58 mmol, 1,0 eq) Dibenzosuberone (**19**) zugetropft. Anschließend an die Zugabe wird für eine weitere viertel Stunde bei 0 °C nachgerührt, und dann eine weitere viertel Stunde bei RT. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung direkt im Anschluss auf 100 mL einer eisgekühlten ges.  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ -Lsg. gegossen und mit weiteren 100 mL portionsweise nachgespült. Die wässrige Phase wird mit EE ( $4 \times 50$  mL) extrahiert, und die vereinigten org. Phasen mit ges. NaCl-Lsg. (Brine) ( $1 \times 50$  mL) gewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wird das Lsm. im Vakuum entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wird zweimal aus Ethylacetat (EE):Hexan (Hex) (1:10) umkristallisiert. Man erhält 4,44 g (35 %) eines feinkristallinen weißen Feststoffs.



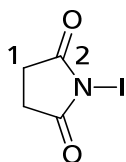
**$^1\text{H-NMR}$ :** (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K)  $\delta = 3,15$  (s, 4H, 8-H), 7,15 (d, 2H, 6-H,  $^3J_{6,5} = 8$  Hz), 7,57 (d, 2H, 5-H,  $^3J_{5,6} = 8$  Hz,  $^4J_{5,3} = 2$  Hz), 8,10 (d, 2H, 3-H,  $^4J_{3,5} = 2$  Hz) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (125 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K)  $\delta = 34,57$  (8-C), 120,83 (4-C), 131,78 (6-C), 133,63 (3-C), 135,70 (5-C), 139,85 (2-C), 141,54 (7-C), (1-C) ppm.

### 8.2. *N*-Iodsuccinimid (27)

In einem 250 mL Einhalskolben werden 20 g (112,4 mmol, 1,0 eq) *N*-Bromsuccinimid und 30 g (118,0 mmol, 1,05 eq) Iod in 120 mL  $\text{CCl}_4$  gelöst und für eine Stunde bei 50 °C gerührt. Nach abkühlen auf RT wird der verbleibende Niederschlag abgesaugt und solange mit Ether nachgewaschen, bis die etherische Phase farblos ist. Das so erhaltene Rohprodukt (24,12 g) wird mit 26 mL 1,4-Dioxan versetzt und zum Rückfluss erhitzt. In der Hitze werden 13 mL  $\text{CCl}_4$  zugegeben und abkühlen gelassen. Der so erhaltene Niederschlag wird ebenfalls abgesaugt und mit Ether nachgewaschen. Man erhält 16,55 g (65 %) eines weißen Feststoffs.





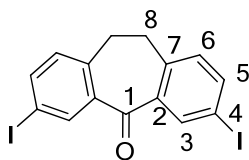
**$^1\text{H-NMR}$ :** (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K)  $\delta$  = 2,74 (s, 4H, 1-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (125 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K)  $\delta$  = 29,45 (1-C), 180,35 (2-C) ppm.

**MS-EI:** 225 ( $\text{M}^+$ ), 99 ( $\text{M}^+ - \text{I}$ ), 56 ( $\text{M}^+ - \text{I} - \text{OCN}$ ).

### 8.3. 2,9-Diioddibenzosuberone (17b)

In einem 100 mL Einhalskolben werden 5 g (24 mmol, 1 eq) Dibenzosuberone (**19**) bei 0 °C mit 39,6 g (264 mmol, 11 eq) Trifluormethansulfonsäure versetzt und für 5 min gerührt. Anschließend werden 11,88 g (52,8 mmol, 2,2 eq) *N*-Iodsuccinimid portionsweise hinzugegeben und für zwei Stunden im Eisbad nachgerührt. Zur Aufarbeitung wird auf 100 mL Eiswasser gegossen und der entstehende Niederschlag mit Ethylacetat aufgenommen. Die org. Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lsm. am Rotationsverdampfer entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wird aus EE:Hex (1:15) umkristallisiert. Man erhält 4,04 g (36,6 %) eines hellbeigen Feststoffs.



**$^1\text{H-NMR}$ :** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K)  $\delta$  = 3,10 (s, 2H, 8-H), 6,95 (d, 2H, 6-H,  $^3J_{6,5}$  = 8,1 Hz), 7,72 (d, 2H, 5-H,  $^3J_{5,6}$  = 8,1 Hz,  $^4J_{5,3}$  = 2,0 Hz), 8,27 (d, 2H, 3-H,  $^3J_{6,5}$  = 2,0 Hz) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K)  $\delta$  = 34,29 (8-C), 91,64 (4-C), 131,24 (6-C), 139,28 (3-C), 139,61 (2-C), 141,21 (7-C), 141,27 (5-C), 192,35 (1-C) ppm.

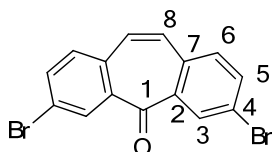
### 8.4. AAV: 2,9-Dihalogendibenzosuberone (17)

In einem 250 mL Einhalskolben werden 1,0 eq 2,9-Dihalogendibenzosuberone (**17**) mit 3,0 eq  $\text{PCl}_5$  in 10,0 eq  $\text{POCl}_3$  gelöst und für viereinhalb Stunden auf 100 °C erhitzt. Im Anschluss wird überschüssiges  $\text{POCl}_3$  im Vakuum mittels Destillation entfernt. Nach abkühlen auf RT wird der so erhaltene Rückstand unter Eiskühlung mit gekühltem, feuchten Aceton hydrolysiert und über Nacht abreagieren gelassen. Im Anschluss wird am Rotationsverdampfer das enthaltene Aceton abdestilliert und das überstehende Wasser vom

Feststoff ab dekantiert. Dieser wird dann aus DCM:Hex (1:10) umkristallisiert. Der abgesaugte Feststoff wird mit wenig kaltem Methanol (MeOH), Aceton und Hexan gewaschen um anhaftendes Restwasser zu entfernen. Aus der MeOH-Waschung lässt sich weiteres Produkt durch Fällung gewinnen. Anschließend wird für 5 Tage im Vakuum getrocknet.

#### 8.4.1. 2,9-Dibromdibenzosubereron (17a)

Man erhält für 10 g Edukt **17a** eine Auswaage von 4,72 g (47,5 %) eines hellbeigen, voluminösen Feststoffs als Produkt.

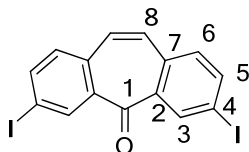


**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K)  $\delta$  = 7,05 (s, 2H, 8-H), 7,47 (d, 2H, 6-H,  $^3J_{6,5}$  = 9 Hz), 7,77 (d, 2H, 5-H,  $^3J_{5,6}$  = 9 Hz,  $^4J_{5,3}$  = 2,1 Hz), 8,33 (d, 2H, 3-H,  $^3J_{6,5}$  = 2,1 Hz) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K)  $\delta$  = 123,55 (4-C), 131,26 (8-C), 132,60 (6-C), 133,26 (3-C), 133,78 (7-C), 135,34 (5-C), 139,42 (2-C), 189,81 (1-C) ppm.

#### 8.4.2. 2,9-Diioddibenzosubereron (17b)

Man erhält für 5,03 g Edukt **17b** eine Auswaage von 2,59 g (51,7 %) eines hellbeigen, voluminösen Feststoffs als Produkt.



**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)  $\delta$  = 6,97 (s, 2H, 8-H), 7,23 (d, 2H, 6-H,  $^3J_{6,5}$  = 8,2 Hz), 7,91 (d, 2H, 5-H,  $^3J_{5,6}$  = 8,2 Hz,  $^4J_{5,3}$  = 1,9 Hz), 8,50 (d, 2H, 3-H,  $^3J_{6,5}$  = 1,9 Hz) ppm.

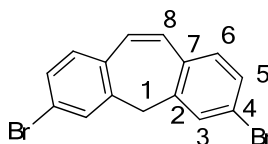
**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)  $\delta$  = 94,91 (4-C), 131,57 (8-C), 132,48 (6-C), 134,16 (7-C), 139,17 (3-C), 139,48 (2-C), 141,15 (5-C), 191,01 (1-C) ppm.

## 8.5. AAV: 2,9-Dihalogendibenzosubereren (18)

In einem 100 mL Einhalskolben mit Claisenaufsatz, werden 1 eq 2,9-Dihalogendibenzosubererenon und 3 eq Aluminium-tris-isopropoxylat unter Argon auf 260 °C erhitzt und für drei Stunden reagieren gelassen. Zur Aufarbeitung werden, nach Abkühlen, 20 mL 2 M Salzsäure (HCl) zugesetzt und für eine Stunde gerührt. Die wässrige Phase wird mehrfach mit DCM extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit Brine gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Der nach entfernen des Lösemittels erhaltene Rückstand wird aus DCM:Hex (1:20) umkristallisiert.

### 8.5.1. 2,9-Dibromdibenzosubereren (18a)

Man erhält 632 mg (65,7 %) eines hellbeigen Feststoffs.

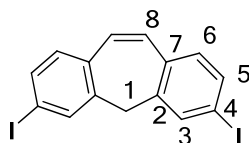


<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)  $\delta$  = 3,63 (s, 1H, 1-H), 6,94 (s, 2H, 8-H), 7,12 (d, 2H, 6-H, <sup>3</sup>J<sub>6,5</sub> = 8,2 Hz), 7,32 (dd, 2H, 5-H, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8,2 Hz, <sup>4</sup>J<sub>5,3</sub> = 2,1 Hz), 7,44 (d, 2H, 3-H, <sup>4</sup>J<sub>3,5</sub> = 2,1 Hz) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR: (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)  $\delta$  = 40,69 (1-C), 122,78 (4-C), 129,40 (5-C), 129,55 (6-C), 130,78 (3-C), 130,98 (8-C), 133,94 (7-C), 139,06 (2-C) ppm.

### 8.5.2. 2,9-Diioddibenzosubereren (18b)

Man erhält 670 mg (69,2 %) eines hellbeigen Feststoffs.



<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)  $\delta$  = 3,57 (s, 2H, 1-H), 6,93 (s, 2H, 8-H), 6,99 (d, 2H, 6-H, <sup>3</sup>J<sub>6,5</sub> = 8,1 Hz), 7,52 (d, 2H, 5-H, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8,1 Hz, <sup>4</sup>J<sub>5,3</sub> = 1,5 Hz), 7,64 (d, 2H, 3-H, <sup>3</sup>J<sub>6,5</sub> = 1,5 Hz) ppm.

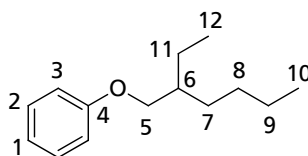
<sup>13</sup>C-NMR: (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)  $\delta$  = 40,35 (1-C), 94,53 (4-C), 129,69 (6-C), 131,29 (8-C), 134,51 (7-C), 135,36 (5-C), 136,72 (3-C), 139,30 (2-C) ppm.

## 8.6. AAV: Veretherung aromatischer Alkohole

In einem Zweihalskolben werden 1 eq des aromatischen Alkohols, 1,25 eq  $K_2CO_3$  je OH-Gruppe und eine Spatelspitze Kaliumiodid in DMF gelöst ( $c(\text{Alkohol}) = 0,5 \text{ M}$ ) und zum Rückfluss erhitzt. Nach 1 h werden in der Siedehitze 1,25 eq je OH-Gruppe, Ethylhexylbromid (**32**) zugetropft. Nach Abschluss der Zugabe wird für weitere 12 h refluxiert. Im Anschluss wird der entstandene Niederschlag abgesaugt und mit DCM gewaschen.

### 8.6.1. (2-Etylhexyloxy)benzol (**31**)

Das Filtrat wird auf Wasser gegossen und die wässrige Phase mehrfach mit DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mehrfach mit Wasser und einmal mit Brine gewaschen, über  $Na_2SO_4$  getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Rückstand wird fraktioniert destilliert. Man erhält für 20 g eingesetztes Edukt **67** 23 g (52,5 %) einer farblosen Flüssigkeit.

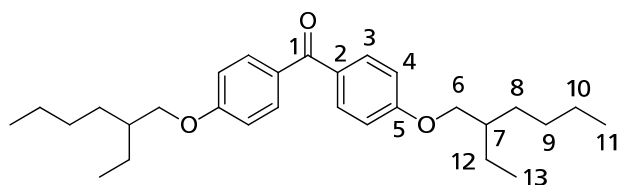


**$^1\text{H-NMR}$ :** (500 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K)  $\delta = 0,97\text{-}1,04$  (m, 6H, 10+12-H), 1,35-1,45 (m, 4H, 7+11-H), 1,48-1,65 (m, 4H, 8+9-H), 1,81 (m, 1H, 6-H), 3,91 (d, 2H, 5-H,  $^3J_{6,5} = 5,8 \text{ Hz}$ ), 6,99 („t“, 3H, 1+3-H), 7,34 („t“, 2H, 2-H) ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (125 MHz,  $CDCl_3$ , 300 K)  $\delta = 11,16$  (12-C), 14,11 (10-C), 23,12 (9-C), 23,97 (11-C), 29,14 (8-C), 30,64 (7-C), 39,50 (6-C), 70,44 (5-C), 114,60 (3-C), 120,41 (1-C), 129,39 (2-C), 159,48 (4-C) ppm.

### 8.6.2. 4,4'-Di(2-ethylhexyloxy)benzophenon (**39**)

Es wird Wasser zugesetzt und mit konz. HCl ein pH-Wert von zwei eingestellt. Die wässrige Phase wird mehrfach mit DCM extrahiert, und die vereinigten org. Phasen mehrfach mit Wasser und einmal mit Brine gewaschen. Im Anschluss wird über  $Na_2SO_4$  getrocknet und das Lsm. am Rotationsverdampfer entfernt. Anschließend wird das überschüssige Ethylhexylbromid (**32**) abdestilliert, und das verbleibende Öl über Kieselgel mit DCM filtriert. Man erhält für 25 g ( $w = 0,97$ ) 4,4'-Dihydroxybenzophenon (**20**) 49,46 g (98,6 %) eines farblosen, trüben Öls.

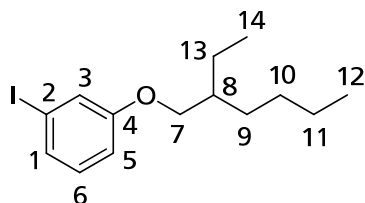


**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300K)  $\delta$  = 0,86-0,95 (m, 12H, 11+13-H), 1,26-1,35 (m, 8H, 8+12-H), 1,37-1,58 (m, 8H, 9+10-H), 1,68-1,78 (m, 2H, 7-H), 3,92 (dd, 4H, 6-H, <sup>3</sup>*J*<sub>6,7</sub> = 5,7 Hz, *J* = 1,7 Hz), 6,93 (d, 4H, 4-H <sup>3</sup>*J*<sub>4,3</sub> = 8,5 Hz), 7,76 (d, 4H, 3-H, <sup>3</sup>*J*<sub>3,4</sub> = 8,5 Hz) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300K)  $\delta$  = 11,09 (13-C), 14,04 (11-C), 23,01 (12-C), 23,86 (10-C), 29,07 (8-C), 30,50 (9-C), 39,33 (7-C), 70,73 (6-C), 113,93 (4-C), 130,56 (2-C), 132,18 (3-C), 162,68 (5-C), 194,46 (1-C) ppm.

### 8.6.3. 1-(2-Ethylhexyloxy)-3-iodbenzol (43)

Zur Aufarbeitung wird das Filtrat auf 200 ml Wasser gegeben und mehrfach mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser und Brine gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Abtrennung des Lösungsmittel im Vakuum wird das Rohprodukt säulenchromatographisch mit EE:Hex (1:10) gereinigt. Man erhält, für 25 g (113,6 mmol, 1 eq) 3-Iodphenol 16,71 g (44,28 %) einer farblosen Flüssigkeit.



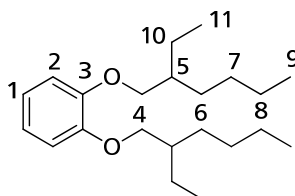
**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300K)  $\delta$  = 0,88-0,96 (m, 6H, 12+14-H), 1,26-1,36 (m, 4H, 9+13-H), 1,37-1,55 (m, 4H, 10+11-H), 1,71 (m, 1H, 8-H), 3,79 (d, 2H, 7-H), 6,85 (ddd, 1H, 5-H, <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 8,3 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>5,3</sub> = 2,3 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>5,1</sub> = 1,1 Hz), 6,95 („t“, 1H, 6-H), 7,23-7,27 (m, 2H, 1+3-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR:** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300K)  $\delta$  = 11,09 (14-C), 14,05 (12-C), 23,01 (11-C), 23,84 (13-C), 29,04 (10-C), 30,48 (9-C), 39,32 (8-C), 70,53 (7-C), 94,35 (2-C), 114,09 (5-C), 123,64 (3-C), 129,46 (1-C), 130,56 (6-C), 159,93 (4-C) ppm.

### 8.6.4. 1,2-Di(2-ethylhexyloxy)benzol (45)

Das Filtrat wird auf Wasser gegossen und die wässrige Phase mehrfach mit DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mehrfach mit Wasser und einmal mit Brine gewaschen,

über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der verbleibende Rückstand wird in 500 mL Ethanol aufgenommen, mit 45,56 g ( $w = 0,85$ , 812,19 mmol, 1,1 eq) KOH versetzt und für 24 h am Rückfluss erhitzt. Der Ansatz wird so wie er ist fraktioniert destilliert ( $p = 4 \times 10^{-2}$  mbar,  $T = 140^\circ\text{C}$ ). Man erhält für 81,3 g Catechol (**26**) 221,83 g (89,1 %) eines farblosen Öls.

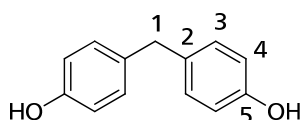


**$^1\text{H-NMR}$ :** (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K)  $\delta = 0,91\text{--}0,97(\text{m}, 12\text{H}, 9+11\text{-H}), 1,32\text{--}1,36(\text{m}, 8\text{H}, 7+8\text{-H}), 1,45\text{--}1,59(\text{m}, 8\text{H}, 6+10\text{-H}), 1,73\text{--}1,81(\text{m}, 2\text{H}, 5\text{-H}), 3,85\text{--}3,90(\text{m}, 4\text{H}, 4\text{-H}), 6,87\text{--}6,91(\text{m}, 4\text{H}, 2+3\text{-H})$  ppm.

**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K)  $\delta = 11,13(11\text{-C}), 14,04(9\text{-C}), 23,06(8\text{-C}), 23,90(10\text{-C}), 29,12(7\text{-C}), 30,59(6\text{-C}), 39,61(5\text{-C}), 71,59(4\text{-C}), 113,88(1\text{-C}), 120,81(2\text{-C}), 149,63(3\text{-C})$  ppm.

### 8.7. 4,4'-Methyldiphenol (**37**)

In einem 500 mL Einhalskolben mit Tropftrichter werden 10 g ( $w = 0,97$ , 45,3 mmol, 1 eq) 4,4'-Dihydroxybenzophenon (**20**) und 13,5 g ( $w = 0,95$ , 203,85 mmol, 4,5 eq)  $\text{NaBH}_3\text{CN}$ , mit einer Spatelspitze Methylrot-Indikator, in 200 mL MeOH gelöst. Zu dieser Lsg. wird langsam 2 M HCl zu getropft, so dass der Indikator am Umschlagpunkt bleibt. Die Reaktion ist abgeschlossen, sobald der pH-Wert nicht weiter unter drei sinkt. Zur Aufarbeitung werden 100 mL Wasser zugesetzt und für 1 h gerührt. Anschließend wird das MeOH am Rotationsverdampfer soweit wie möglich entfernt. Die wässrige Phase wird mehrfach mit EE extrahiert, und die vereinigten org. Phasen mit Brine gewaschen. Im Anschluss wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lsm. am Rotationsverdampfer entfernt. Man erhält 9,07 g (quant.) eines weißen Feststoffs.

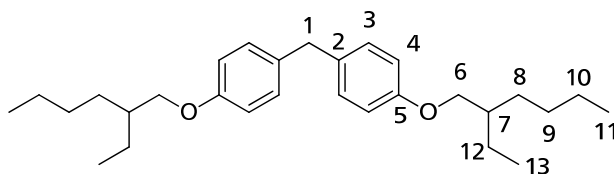


**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K)  $\delta$  = 3,68 (s, 2H, 1-H), 6,65 (d, 4H, 4-H,  $^3J_{4,3}$  = 8,6 Hz), 6,96 (d, 4H, 3-H,  $^3J_{3,4}$  = 8,6 Hz), 9,11 (s, 2H, OH) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR:** (75 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, 300 K)  $\delta$  = 39,33 (1-C), 115,03 (4-C), 129,37 (3-C), 132,07 (2-C), 155,33 (5-C) ppm.

### 8.8. Bis(4-(2-ethylhexyloxy)phenyl)methan (38)

In einem 1 L Zweihalskolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter werden 6 g (157,9 mmol, 1,4 eq) LAH in 150 mL abs. Ether suspendiert. Zu dieser Suspension werden 21,1 g (157,9 mmol, 1,4 eq) AlCl<sub>3</sub> wasserfrei, in 150 mL abs. Ether gelöst, getropft. Im Anschluss werden 49,46 g (112,8 mmol, 1 eq) 4,4'-Di(2-ethylhexyloxy)benzophenon (39), gelöst in 250 mL abs. Ether, langsam zu getropft, so dass der Ether leicht siedet. eine halbe Stunde nach Beendigung der Zugabe werden zu Hydrolyse portionsweise, abwechselnd insgesamt je 300 mL Wasser und 100 mL 6 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu getropft. Die wässrige Phase wird mehrfach mit Ether extrahiert, und die vereinigten org. Phasen mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. neutral gewaschen. Nach dem Waschen mit Brine wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lsm. am Rotationsverdampfer entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wird mit DCM:Hex (1:5) über Kieselgel filtriert. Man erhält 44,74 g (93,8 %) eines farblosen, trüben Öls.

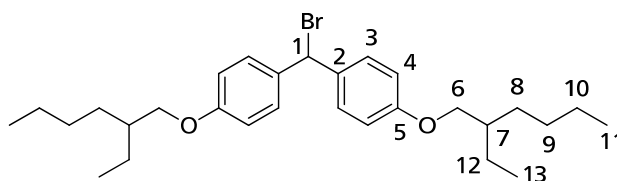


**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300K)  $\delta$  = 0,88-0,94 (m, 12H, 11+13-H), 1,27-1,34 (m, 8H, 8+12-H), 1,35-1,55 (m, 8H, 9+10-H), 1,64-1,74 (m, 2H, 7-H), 3,81 (d, 4H, 6-H,  $^3J_{6,7}$  = 5,7 Hz), 3,85 (s, 2H, 1-H), 6,82 (d, 4H, 4-H  $^3J_{4,3}$  = 8,7 Hz), 7,07 (d, 4H, 3-H,  $^3J_{3,4}$  = 8,7 Hz) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR:** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300K)  $\delta$  = 11,25 (13-C), 14,24 (11-C), 23,21 (12-C), 24,00 (10-C), 29,22 (8-C), 30,68 (9-C), 39,54 (7-C), 40,30 (1-C), 70,61 (6-C), 114,59 (4-C), 129,79 (3-C), 133,62 (2-C), 157,85 (5-C) ppm.

### 8.9. Bis(4-(2-ethylhexyloxy)phenyl)brommethan (40)

In einem 100 mL Einhalskolben werden 20 g (34,14 mmol, 1 eq) Bis(4-(2-ethylhexyloxy)phenyl)methan (38), 9,22 g (37,56 mmol, 1,1 eq) NBS und 180 mg AIBN in 50 mL CCl<sub>4</sub> suspendiert. Die Mischung wird lokal erhitzt, bis man am Sieden das Starten der Reaktion sieht. Dann wird für 5 h bei 40 °C weiter gerührt, und anschließend bei 70 °C für 12 h. Zur Aufarbeitung wird der suspendierte Feststoff abgesaugt und mit DCM nachgewaschen. Die org. Phase wird mit 10 %iger NaHSO<sub>3</sub> Lsg., ges. NaHCO<sub>3</sub> Lsg., Wasser und Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lsm. am Rotationsverdampfer entfernt. Der so erhaltene Rückstand wird mit DCM:Hex (2:1) über Kieselgel filtriert. Man erhält 13,54 g (57,2 %) eines farblosen, trüben Öls.



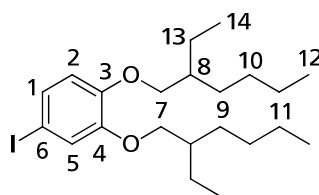
<sup>1</sup>H-NMR: (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300K)  $\delta$  = 0,88-0,94 (m, 12H, 11+13-H), 1,27-1,34 (m, 8H, 8+12-H), 1,35-1,55 (m, 8H, 9+10-H), 1,64-1,74 (m, 2H, 7-H), 3,81 (d, 4H, 6-H, <sup>3</sup>J<sub>6,7</sub> = 5,7 Hz), 3,85 (s, 1H, 1-H), 6,82 (d, 4H, 4-H <sup>3</sup>J<sub>4,3</sub> = 8,7 Hz), 7,07 (d, 4H, 3-H, H <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 8,7 Hz) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR: (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300K)  $\delta$  = 11,25 (13-C), 14,24 (11-C), 23,21 (12-C), 24,00 (10-C), 29,22 (8-C), 30,68 (9-C), 39,54 (7-C), 70,61 (6-C), 40,30 (1-C), 114,59 (4-C), 129,79 (3-C), 133,62 (2-C), 157,85 (5-C) ppm.

### 8.10. 4-Iod-1,2-di(2-ethylhexyloxy)benzol (46)

In einen 1 L Einhalskolben werden 50 g (149,5 mmol, 1 eq) 1,2-Di(2-ethylhexyloxy)benzol (45), 14 g (55,16 mmol, 0,37 eq) I<sub>2</sub> und 7,5 g (32,9 mmol, 0,22 eq) HIO<sub>3</sub> in einem Gemisch aus 176 mL Eisessig, 59 mL Wasser, 44 mL DCM und 29 mL konz. Schwefelsäure gelöst und für 24 h bei 50 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird auf eine Mischung aus 100 mL DCM und 100 mL Wasser gegossen, und bis zur Entfärbung NaHSO<sub>3</sub> zugegeben. Die wässrige Phase wird mehrfach mit DCM extrahiert, und die vereinigten org. Phasen mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. neutral gewaschen. Im Anschluss wird mit Brine gewaschen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lsm. am Rotationsverdampfer entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wird mittels DCM:Hex (1:4) chromatographisch gereinigt. Man erhält 45,52 g (66,1 %) eines schwachgelben Öls.





**$^1\text{H-NMR}$ :** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K)  $\delta$  = 0,83-0,97(m, 12H, 12+14-H), 1,25-1,36 (m, 8H, 10+11-H), 1,38-1,56 (m, 8H, 9+13-H), 1,67-1,77 (m, 2H, 8-H), 3,81 (d, 4H, 7-H), 6,60 (d, 1H, 2-H,  $^3J_{2,1}$  = 8,4 Hz), 7,11 (d, 1H, 5-H,  $^4J_{2,1}$  = 2 Hz), 7,16 (dd, 1H, 1-H,  $^4J_{1,2}$  = 2 Hz,  $^3J_{1,2}$  = 8,4 Hz) ppm.

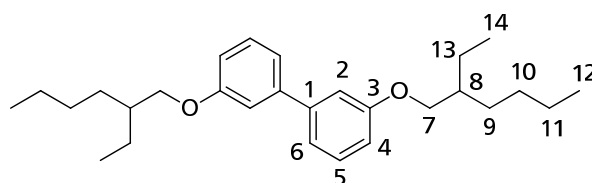
**$^{13}\text{C-NMR}$ :** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 300 K)  $\delta$  = 11,10 (14-C), 14,02 (12-C), 23,00 (11-C), 23,84 (13-C), 29,05 (10-C), 30,51 (9-C), 39,47 (8-C), 71,64 (7-C), 82,26 (6-C), 115,42 (2-C), 122,32 (5-C), 129,58 (1-C), 149,59 (3-C), 150,48 (4-C) ppm.

## 8.11. AAV: Ullmann-Kupplung

In einem Schlenkrohr werden 2 eq des iodierten Ethers und 10 eq Kupferpulver innig miteinander vermischt und entgast. Anschließend wird die Mischung für 24 h auf 260 °C (Sandbadtemperatur) erhitzt. Nach abkühlen werden 50 mL DCM zugesetzt und alle unlöslichen Bestandteile über Kieselgel abfiltriert und mit DCM nachgewaschen. Anschließend wird das Lsm. am Rotationsverdampfer entfernt.

### 8.11.1.3,3'-Di(2-ethylhexyloxy)biphenyl (44)

Entsprechend der Vorschrift werden 8 g (24,08 mmol) 1-(2-ethylhexyloxy)-3-iodbenzol (**43**) umgesetzt. das so erhaltene Rohprodukt wird mit DCM:Hex (1:20) gesäult. Man erhält 4,27 g (86,4 %) eines hochviskosen, hellgelb-orangen Öls.



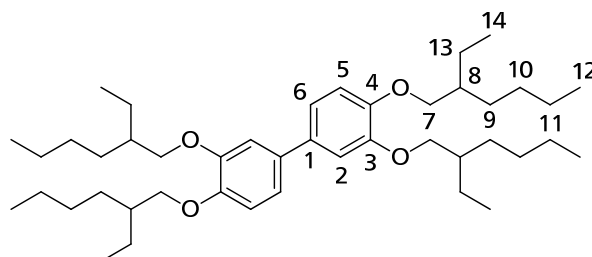
**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K)  $\delta$  = 0,91-0,97 (m, 12H, 12+14-H), 1,28-1,39 (m, 8H, 10+11-H), 1,40-1,59 (m, 8H, 9+13-H), 1,72-1,80 (m, 2H, 8-H), 3,92 (d, 4H, 7-H, <sup>3</sup>*J*<sub>7,8</sub> = 5,6 Hz), 6,89 (dd, 2H, 4-H, <sup>3</sup>*J*<sub>4,5</sub> = 8,2 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>4,2</sub> = 1,6 Hz), 7,14 („s“, 2H, 2-H), 7,17 (d, 2H, 6-H, <sup>3</sup>*J*<sub>6,5</sub> = 7,7 Hz), 7,33 („t“, 2H, 5-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR:** (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K)  $\delta$  = 11,51 (12-C), 14,46 (14-C), 23,86 (11-C), 24,51 (13-C), 29,71 (10-C), 301,16 (9-C), 40,11 (8-C), 71,20 (7-C), 114,00 (2+4-C), 119,81 (6-C), 130,21 (5-C), 143,10 (1-C), 160,45 (3-C) ppm.

**MS-EI:** 666 (M<sup>+</sup>), 554 (M<sup>+</sup>-Ethylhexyl), 442 (M<sup>+</sup>-22 × Ethylhexyl), 410 (M<sup>+</sup>-2 × Ethylhexyloxy), 330 (M<sup>+</sup>-3 × Ethylhexyl), 298 (M<sup>+</sup>-2 × Ethylhexyloxy -Ethylhexyl), 218 (M<sup>+</sup>-2 × Ethylhexyloxy -2 × Ethylhexyl), 186 (M<sup>+</sup>-4 × Ethylhexyloxy).

#### 8.11.2.3,3',4,4'-Tetra(2-ethylhexyloxy)biphenyl (47)

Nach der Vorschrift werden 10 g (21,72 mmol) 4-Iod-1,2-di(2-ethylhexyloxy)benzol (46) umgesetzt. Der so erhaltene Rückstand wird mit DCM:Hex (1:2) gesäult. Man erhält 5,37 g (74,2 %) eines hochviskosen, hellgelb-orangen Öls. (NMR-Daten siehe 6.12.1)



**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)  $\delta$  = 0,81-0,90 (m, 24H, 12+14-H), 1,18-1,31 (m, 16H, 10+11-H), 1,34-1,54 (m, 16H, 9+13-H), 1,64-1,74 (m, 4H, 8-H), 3,77-3,90 (m, 8H, 7-H), 6,84 (d, 2H, 5-H, <sup>3</sup>*J*<sub>5,6</sub> = 8,8 Hz), 6,97 (dd, 2H, 6-H, <sup>3</sup>*J*<sub>6,5</sub> = 8,8 Hz, <sup>4</sup>*J*<sub>6,2</sub> = 2,1 Hz), 6,98 (d, 2H, 2-H, <sup>4</sup>*J*<sub>2,6</sub> = 2,1 Hz) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR:** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)  $\delta$  = 11,17 (14-C), 11,20 (14-C), 14,09 (12-C), 23,09 (11-C), 23,93 (13-C), 29,15 (10-C), 30,62 (9-C), 39,62 (8-C), 39,67 (8-C), 71,81 (7-C), 71,87 (7-C), 113,01 (5-C), 113,97 (2-C), 119,17 (6-C), 134,37 (1-C), 148,84 (3-C), 149,65 (4-C) ppm.

---

**MS-EI:** 666 ( $M^+$ ), 554 ( $M^+$ -Ethylhexyl), 442 ( $M^+$ -22  $\times$  Ethylhexyl), 410( $M^+$ -2  $\times$  Ethylhexyloxy), 330 ( $M^+$ -3  $\times$  Ethylhexyl), 298 ( $M^+$ -2  $\times$  Ethylhexyloxy -Ethylhexyl), 218 ( $M^+$ -2  $\times$  Ethylhexyloxy -2  $\times$  Ethylhexyl), 186 ( $M^+$ -4  $\times$  Ethylhexyloxy).

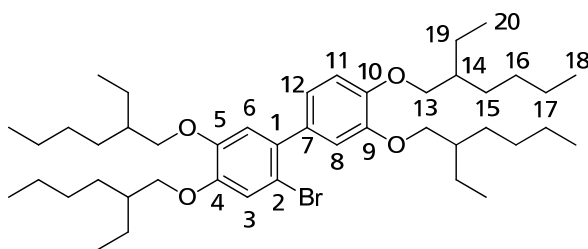
### 8.12. 3,3',4,4'-Tetra(2-ethylhexyloxy)biphenyl (47) nach NEGISHI

In einem 250 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden 10 g (21,72 mmol, 2 eq) 4-Iod-1,2-di(2-ethylhexyloxy)benzol (46) in 100 mL abs. THF gelöst und auf -78 °C herabgekühlt. In der Kälte werden 14,3 ml (22,81 mmol, 1,05 eq) *n*-BuLi langsam zugetropft. Nach 1 h werden in der Kälte 3,26 g (23,89 mmol, 1,1 eq) wasserfreies, frisch aufgeschmolzenes ZnCl<sub>2</sub> in 10 mL abs. THF gelöst, langsam zugegeben. Direkt danach werden 251 mg (0,217 mmol, 0,02 eq) Tetrakis, in 10 mL abs. THF gelöst, langsam zugegeben und auf RT kommen gelassen. Nach dem Erreichen von RT wird für 18 h am Rückfluss erhitzt. Zur Aufarbeitung wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und der so erhaltene Rückstand mit DCM:Hex (1:2) gesäult. Man erhält 3,73 g (51,5 %) eines hochviskosen, hellgelb-orangen Öls.

Daten siehe 8.11.2.

### 8.13. 2-Brom-3',4,4',5-tetra(2-ethylhexyloxy)biphenyl (48)

In einem 500 mL Einhalskolben mit Tropftrichter und Waschflaschensystem werden 16,6 g (24,88 mmol, 1 eq) 3,3',4,4'-Tetra(2-ethylhexyloxy)biphenyl (47) in 250 mL DCM gelöst und in einem Eis/NaCl-Bad für 30 min gerührt. Anschließend werden in der Kälte langsam 1,27 mL (24,88 mmol, 1 eq) Br<sub>2</sub>, gelöst in 250 mL DCM, zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird für 30 min nachreagieren gelassen, und dann, in der Kälte, 100 mL 10 %ige NaHSO<sub>3</sub>-Lsg. zugetropft. Die wässrige Phase wird mehrmals mit DCM extrahiert, und die vereinigten org. Phasen mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. neutral gewaschen. Danach wird mit Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lsm. am Rotationsverdampfer entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wird mit DCM:Hex (1:4) gesäult. Man erhält 11,87 g (63 %) eines leicht gelblichen, hochviskosen Öls.



**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)  $\delta$  = 0,86-0,95 (m, 24H, 18+20-H), 1,25-1,35 (m, 16H, 16+17-H), 1,36-1,58 (m, 16H, 15+19-H), 1,71-1,81 (m, 4H, 14-H), 3,80-3,92 (m, 8H, 13-H), 6,83 (s, 1H, 6-H), 6,879 (s, 1H, 11-H), 6,882 (s, 1H, 12-H), 6,93 (d, 1H, 8-H), 7,09 (s, 1H, 3-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)  $\delta$  = 11,15, 11,19 (20-C), 14,07 (18-C), 23,05, 23,08 (19-C), 23,91, 23,96 (17-C), 29,09, 29,13, 29,15 (15-C), 30,56, 30,60, 30,63 (16-C), 39,51, 39,55, 39,61, 39,63 (14-C), 71,48, 71,79, 71,84, 71,90 (13-C), 112,53 (2-C), 112,75 (6-C), 115,57 (8-C), 116,23 (11-C), 117,63 (3-C), 121,73 (12-C), 133,90 (7-C), 134,61 (1-C), 148,64, 148,67, 148,93, 149,14 (4+5+9+10-C) ppm.

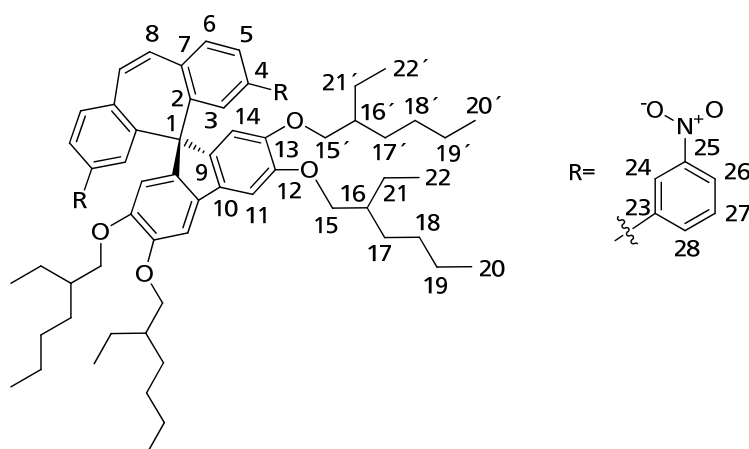
#### 8.14. 2,9-Dibrom-11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyl)dibenzosuberone (49)

In einem Schlenkkolben werden 10,05 g (13,45 mmol, 2 eq) 2-Brom-3,3',4,4'-tetra(2-ethylhexyloxy)biphenyl (**48**) in 125 mL abs. THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. In der Kälte werden 8,62 mL (13,79 mmol, 2,05 eq) *n*-BuLi langsam zugetropft und die Reaktionsmischung für 1 h weiter gerührt. Anschließend wird auf RT kommen gelassen. Währenddessen werden 1 eq 2,9-Dibromdibenzosuberone (**17a**) in einem weiteren Schlenkkolben in 125 mL abs THF suspendiert. Beide Kolben werden wieder auf -78 °C herabgekühlt und die Lithiumspezies zum Suberenon überführt. Im Anschluss wird wieder für 1 h in der Kälte gerührt und dann auf RT kommen gelassen und dort für 12 h gerührt. Der Ansatz wird mit 50 mL ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. versetzt und die wässrige Phase mehrfach mit DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Brine gewaschen, über K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> getrocknet und dann das Lsm. am Rotationsverdampfer entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wird mit 5 mL Eisessig und 1 mL konz. HCl aufgenommen und für 3 h am Rückfluss erhitzt. Anschließend gießt man vorsichtig auf 200 mL gekühlte 2 M NaOH und gibt langsam solange feste NaOH hinzu bis ein pH-Wert größer 7 erreicht ist. Danach wird die wässrige Phase mehrfach mit DCM extrahiert, die vereinigten org. Phasen mit Wasser und Brine gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und zum Schluss das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird anschließend mit DCM:Hex (1:2) gesäut.

Man erhält so laut NMR 11,02 g (68,3 %) Gemisches aus Produkt **49** und Biphenyl **47** als zähes Öl, welches sich nicht weiter aufreinigen lässt.

### 8.15. 11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)-2,9-di(3-nitrophenyl)dibenzosuberone (51)

In einem 100 mL Zweihalskolben mit Rückflusskühler werden 1,75 g (1,73 mmol, 1 eq) 2,9-Dibrom-11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyl)dibenzosuberone (**49**), 1,15 g (6,92 mmol, 4 eq) 3-Nitrophenylboronsäure (**50**) und 80 mg (4 mol-%) Tetrakis(triphenylphosphin)palladium(0) in 25 mL entgastem THF gelöst und 15 mL einer entgasten 2 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lsg. zugegeben. Die Mischung wird für 48 h am Rückfluss erhitzt. Zur Aufarbeitung wird DCM zugegeben, 2 h unter Luftsauerstoff gerührt und die wässrige Phase mehrfach mit DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Wasser und Brine gewaschen und anschließend über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Der nach Entfernen des Lsm. erhaltene Rückstand wird mit THF:Hex (1:10) gesäult. Man erhält 1,89 g (quant.) eines zähen orange-gelben Öls.



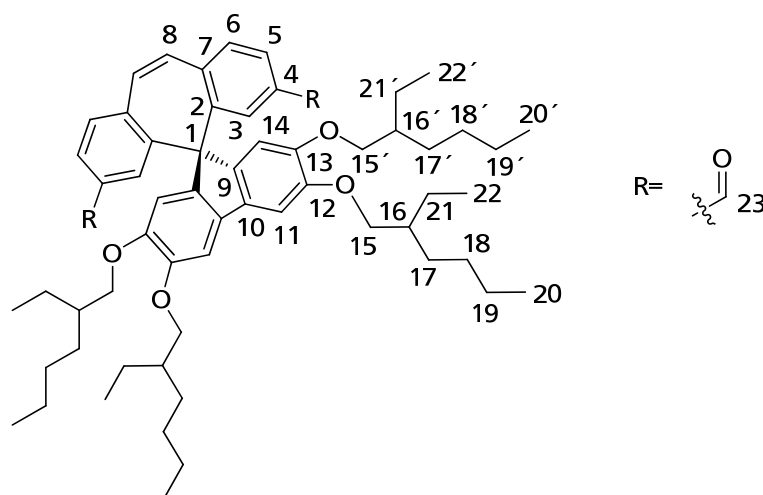
**<sup>1</sup>H-NMR:** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300K)  $\delta$  = 0,90 (t, 12H, 20+20'-H,  $^3J_{20,19}$  = 7,1 Hz), 0,91 (t, 6H, 22'-H,  $^3J_{22',21'}$  = 7,0 Hz), 0,97 (t, 6H, 22-H,  $^3J_{22,21}$  = 7,5 Hz), 1,27-1,41 (m, 16H, 18, 18', 19+19'-H), 1,43-1,62 (m, 16H, 17, 17', 21+21'-H), 1,74 (m, 2H, 16'-H), 1,81 (m, 2H, 16-H), 3,87 (m, 4H, 15'-H), 3,99 (m, 4H, 15-H), 7,11 (s, 2H, 8-H), 7,19 (s, 2H, 11-H), 7,41 („s“, 2H, 3-H), 7,48 („t“, 2H, 27-H,  $^3J_{27,28}$  = 7,9 Hz,  $^3J_{27,26}$  = 8,1 Hz), 7,55 („s“, 4H, 5+6-H), 7,59 (s, 2H, 14-H), 7,63 (dd, 2H, 28-H,  $^3J_{28,27}$  = 7,9 Hz,  $^5J_{28,24}$  = 1,0 Hz), 8,10 (ddd, 2H, 26-H,  $^3J_{26,27}$  = 8,1 Hz,  $^4J_{26,24}$  = 2,3 Hz,  $^4J_{26,28}$  = 1,0 Hz), 8,21 (dd, 2H, 24-H,  $^4J_{24,26}$  = 2,3 Hz,  $^4J_{24,28}$  = 1,0 Hz) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR:** (75 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300K)  $\delta$  = 11,50 (22'-C), 11,55 (22-C), 14,50 (20-C, 20'), 23,70 (19--C), 23,72 (19'-C), 24,46 (21'-C), 24,57 (21-C), 29,72 (18-C), 29,76 (18'-C), 31,15 (17'-C), 31,22 (17-C), 40,18 (16'-C), 40,32 (16-C), 66,12 (1-C), 72,52 (15-C), 72,90 (15'-C), 105,33 (11-C), 112,94 (14-C), 122,00 (24-C), 122,53 (26-C), 126,30 (5-C), 128,43 (3-C), 130,28 (27-C), 132,85 (10-C), 133,02 (28-C), 133,68 (8-C), 133,97 (6-C), 137,16 (7-C), 139,14 (4-C), 142,66 (23-C), 143,82 (2-C), 145,07 (9-C), 149,29 (25-C), 149,38 (13--C), 151,26 (12-C) ppm.

**MS-EI:** 1097 (M<sup>+</sup>), 985 (M<sup>+</sup>-Ethylhexyl), 872 (M<sup>+</sup>-2 × Ethylhexyl), 759 (M<sup>+</sup>-3 × Ethylhexyl), 648 (M<sup>+</sup>-4 × Ethylhexyl).

### 8.16. 11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzosuber-2,9-di(carbaldehyd) (53)

In einem 250 mL Schlenkkolben werden 5,81 g (5,73 mmol, 1,0 eq) des Monomers **49** in 150 mL abs. THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. In der Kälte werden 7,9 mL (12,62 mmol, 2,2 eq) *n*-BuLi langsam zugetropft und die Reaktionsmischung für 2 h bei der gleichen Temperatur gerührt. Nach Ablauf der Zeit werden 1,1 mL (14,34 mmol, 2,5 eq) trockenes DMF vorsichtig zu getropft. Danach wird nach einer halben Stunde Reaktionszeit das Kältebad entfernt und auf RT kommen gelassen. Zur Aufarbeitung werden 100 mL Wasser zugesetzt und die wässrige Phase mehrmals mit DCM extrahiert. Die vereinigten org. Phasen werden mit Brine gewaschen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lsm. am Rotationsdampfer entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wird mit DCM:Hex (1:2) gesäut. Nach entfernen des Laufmittels fällt das Produkt als klares dunkelorange Öl mit einer Ausbeute von 4,48 g (85,8 %) an.

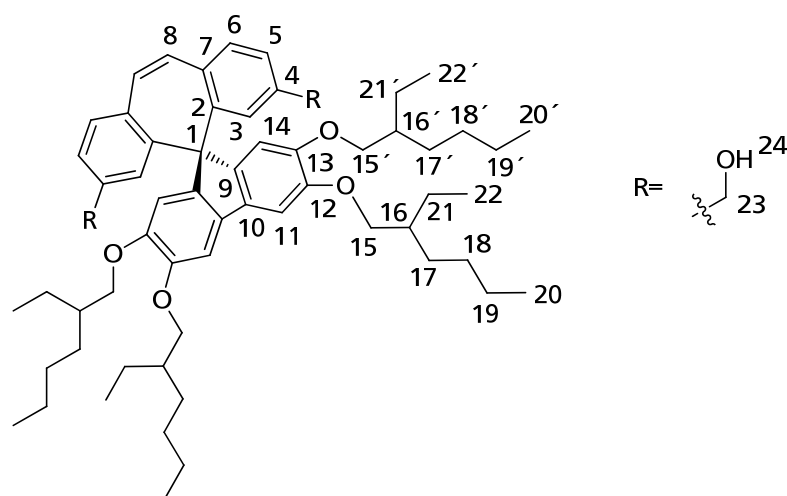


**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K)  $\delta$  = 0,87-0,94 (m, 18H, 20,20' + 22'-H), 0,98 (t, 6H, 22-H, <sup>3</sup>J<sub>22,21</sub> = 7,5 Hz), 1,26-1,41 (m, 16H, 18, 18', 19 + 19'-H), 1,42-1,62 (m, 16H, 17, 17', 21 + 21'-H), 1,69 (m, 2H, 16'-H), 1,81 (m, 2H, 16H), 3,80 (m, 4H, 15'-H), 3,99 (m, 4H, 15-H), 7,16 (s, 2H, 8-H), 7,19 (s, 2H, 11-H), 7,40 (s, 2H, 14-H), 7,50 (d, 2H, 3-H, <sup>3</sup>J<sub>3,5</sub> = 1,3 Hz), 7,55 (d, 2H, 6-H, <sup>3</sup>J<sub>6,5</sub> = 7,8 Hz), 7,74 (dd, 2H, 5-H, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 7,8 Hz, <sup>5</sup>J<sub>6,3</sub> = 1,3 Hz), 9,68 (s, 2H, 23-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K)  $\delta$  = 11,52 (22'-C), 11,57 (22-C), 14,45 (20'-C), 14,47 (20-C), 23,69 (19-C, 19'-C), 24,43 (21'-C), 24,57 (21-C), 29,70 (18-C), 29,77 (18'-C), 31,10 (17'-C), 31,23 (17-C), 40,18 (16'-C), 40,32 (16-C), 65,47 (1-C), 72,21 (15-C), 72,95 (15'-C), 104,84 (11-C), 113,04 (14-C), 127,53 (5-C), 132,52 (3-C), 132,90 (10-C), 133,81 (6-C), 135,35 (8-C), 137,05 (4-C), 141,95 (7-C), 143,97 (2-C), 144,45 (9-C), 149,25 (13-C), 151,49 (12-C), 191,91 (23-C) ppm.

### 8.17. 11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)-2,9-di(hydroxymethylen)dibenzosubereren (54)

In einem 250 mL Schlenkkolben mit Septum werden 4,48 g (4,92 mmol, 1,0 eq) 11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzosubereren-2,9-di(carbaldehyd) (53) in 50 mL abs. THF gelöst und auf -78 °C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 15 mL (14,76 mmol, 3 eq) DiBALH zugetropft. Nach Beendigung der Zugabe wird für 1h in der Kälte gerührt, und dann langsam auf RT kommen gelassen. Anschließend werden der Reaktionsmischung 5 mL MeOH langsam zugesetzt. Danach wird das Lsm. am Rotationsdampfer entfernt und so erhaltene Rohprodukt wird dann mit DCM:Hex (1:2) gesäult. Nach entfernen des Laufmittels fällt das Produkt als klares hellgelbes Öl mit einer Ausbeute von 4,41 g (97,9 %) an.

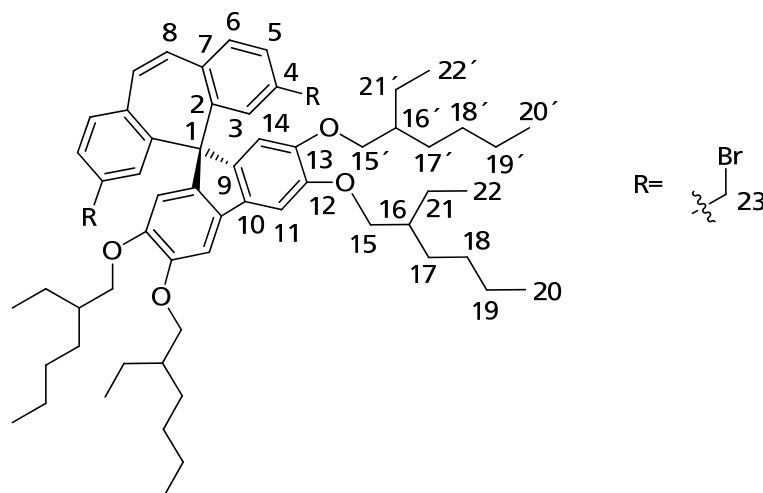


**<sup>1</sup>H-NMR:** (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K)  $\delta$  = 0,88-0,94 (m, 18H, 20-H, 20'-H, 22'-H), 0,98 (t, 6H, 22-H, <sup>3</sup>J<sub>22,21</sub> = 7,5 Hz), 1,28-1,40 (m, 16H, 18-H, 18'-H, 19-H, 19'-H), 1,42-1,62 (m, 16H, 17-H, 17'-H, 21-H, 21'-H), 1,70 (m, 2H, 16'-H), 1,80 (m, 2H, 16-H), 3,79 (m, 4H, 15'-H), 3,98 (m, 4H, 15-H), 4,39 (s, 4H, 23-H), 6,97 (m, 4H, 3-H, 8-H), 7,13 (s, 2H, 11-H), 7,25 (dd, 2H, 5-H, <sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 7,7 Hz, <sup>4</sup>J<sub>5,3</sub> = 1,6 Hz), 7,37 (d, 2H, 6-H, <sup>3</sup>J<sub>6,5</sub> = 7,7 Hz), 7,46 (s, 2H, 14-H) ppm.

**<sup>13</sup>C-NMR:** (125 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K)  $\delta$  = 11,52 (22'-C), 11,57 (22-C), 14,46 (20'-C), 14,48 (20-C), 23,69 (19-C, 19'-C), 24,44 (21'-C), 24,57 (21-C), 29,71 (18-C), 29,77 (18'-C), 31,13 (17'-C), 31,23 (17-C), 40,19 (16'-C), 40,34 (16-C), 65,46 (23-C), 65,88 (1-C), 72,27 (15-C), 72,78 (15'-C), 104,73 (11-C), 113,29 (14-C), 126,24 (5-C), 128,04 (3-C), 132,68 (10-C, 9-C), 133,06 (6-C), 133,29 (8-C), 136,26 (7-C), 142,05 (4-C), 143,18 (2-C), 148,99 (13-C), 150,91 (12-C) ppm.

### 8.18. 2,9-Di(brommethylen)-11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzosuberens (52)

In einem 250 mL Schlenkkolben mit Septum werden 3,84 g (14,5 mmol, 3 eq)  $\text{PPh}_3$  und 4,41 g (4,82 mmol, 1 eq) des Dihydroxymethylendibenzosuberens **54** in 80 mL trockenem THF gelöst. Im Dunkeln werden 5,2 g (14,5 mmol, 3 eq)  $\text{CBr}_4$ , gelöst in 20 mL trockenem THF, zugetropft und für 24 h gerührt. Im Anschluss wird der entstandene Niederschlag abgesaugt und mit THF nachgewaschen. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer vom Lsm. befreit und der so erhaltene Rückstand mit DCM gesült. Die Ausbeute ist auf Grund der schnellen Zersetzung des Produktes nicht bestimmbar.



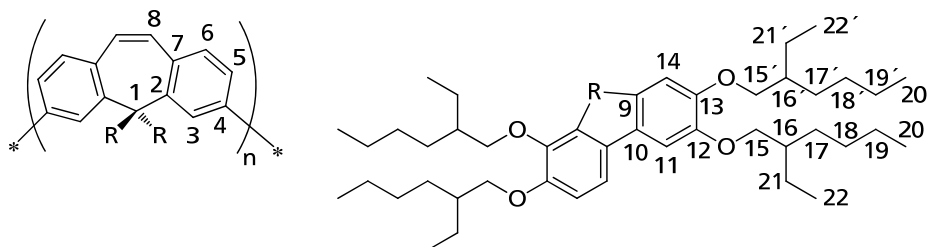
### 8.19. AAV: Polymerisation nach YAMAMOTO

In ein Schlenkrohr wird 1,00 eq Monomer(-mischung) eingewogen. Dazu wird eine auf 80 °C erwärmte Lösung von 2,00 eq  $\text{Ni}(\text{COD})_2$ , 2,30 eq bpy und 1,45 eq COD, in einem Lösemittelgemisch aus DMF (0,6 M bezogen auf das Monomer) und Toluol (0,2 M bezogen auf das Monomer), gegeben. Der Ansatz wird für 6 Tage bei 80°C gerührt, anschließend 0,25 eq Brombenzol zugesetzt, und ein weiterer Tag gerührt. Zur Aufarbeitung werden 50 mL  $\text{HCl}$  ( $c = 2 \text{ M}$ ) zugesetzt und für 15 min gerührt. Dann werden 200 mL Toluol zugesetzt und die organische Phase mehrfach mit  $\text{HCl}$  ( $c = 2 \text{ M}$ ) und mit  $\text{Na}_4\text{EDTA}$ -Lsg. ( $c = 0,25 \text{ M}$ ) gewaschen. Im Anschluss werden 300 mL  $\text{Na}_4\text{EDTA}$ -Lsg. ( $c = 0,25 \text{ M}$ ) zugesetzt und für 24 h gerührt. Danach wird die organische Phase zum Abschluss mit Wasser und Brine gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das so erhaltene Rohprodukt wird dann im THF gelöst und in Methanol gefällt. Zur Abtrennung und weiteren Reinigung des Niederschlags wird zentrifugiert (40.000 rpm, 30 min), dekantiert, mit frischem Methanol zum Waschen zwei Mal redispergiert und erneut zentrifugiert. Anschließend wird der Niederschlag im Vakuum getrocknet.



### 8.19.1. Poly(11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyl)dibenzo-suberen-2,9-ylen) (55)

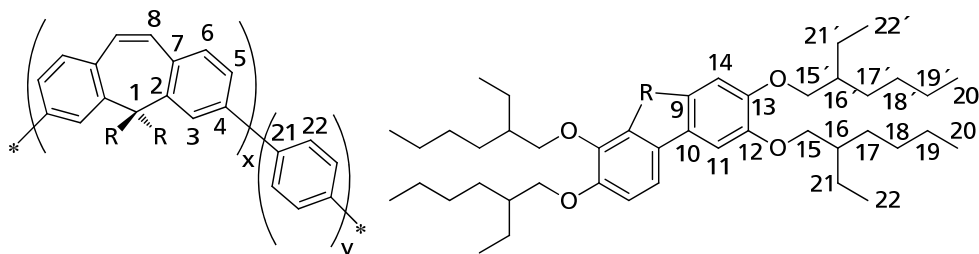
Für 1,35 g Monomer werden 521,8 mg (31 %) Polymer erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ : (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K)  $\delta$  = 0,83-1,75 (m, 16-H bis 22-H und 16'-H bis 22'-H), 3,83 („d“, 15-H + 15'-H), 6,78-7,51 (m, 3-H bis 14-H) ppm.

### 8.19.2. Poly(11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzo-suberen-2,9-ylen-co-phen-1,4-ylen) (58)

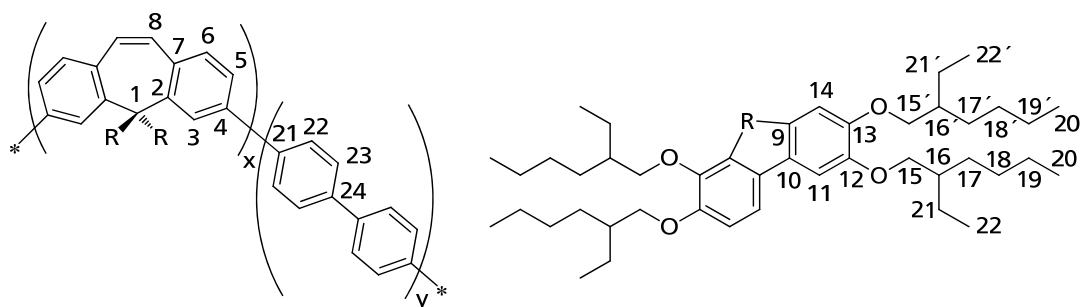
Für 1,37 g Monomermischung und 272 mg 1,4-Dibromphenyl (56) werden 512,7 mg Polymer erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ : (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K)  $\delta$  = 0,89-1,76 (m, 16-H bis 22-H und 16'-H bis 22'-H), 3,84 („d“, 15-H + 15'-H), 6,76-7,49 (m, 3-H bis 14-H, 22-H) ppm.

### 8.19.3. Poly(11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzo-suberen-2,9-ylen-co-biphen-4,4'-ylen) (59)

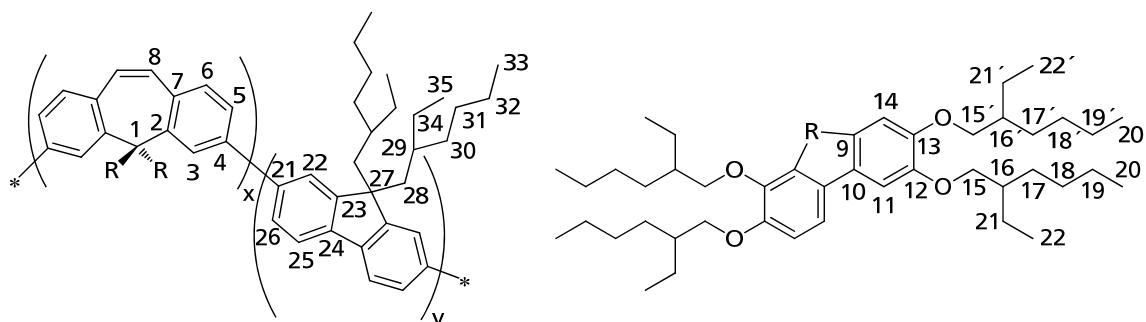
Für 1,061 g Monomermischung und 331 mg 4,4'-Dibrombiphenyl (23) werden 535,8 mg (40,7 %) Polymer erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ : (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K)  $\delta$  = 0,49-1,85 (m, 16-H bis 22-H und 16'-H bis 22'-H), 3,89 („s“, 15-H + 15'-H), 6,45-8,23 (m, 3-H bis 14-H, 22-H) ppm.

#### 8.19.4. Poly(11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzosuberen-2,9-ylen-co-9,9-di(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-ylen) (60)

Für 1,13 g Monomermischung und 518 mg 2,7-Dibrom-9,9-di(2-ethylhexyl)fluoren (57) werden 354,6 mg Polymer erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ : (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 300 K)  $\delta$  = 0,40-1,77 (m, 16-H bis 22-H, 16'-H bis 22'-H und 29-H bis 35-H), 1,98-2,26 (m, 28-H), 3,66-4,04 (m, 15-H + 15'-H), 6,83-7,93 (m, 3-H bis 14-H und 22-H bis 26-H) ppm.

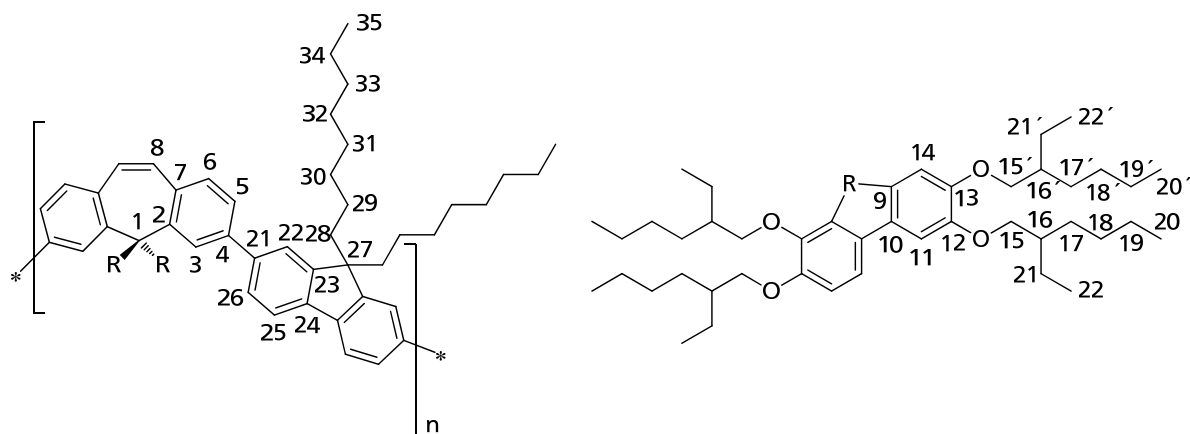
#### 8.20. AAV: Polymerisation nach SUZUKI

In ein Schlenkrohr werden 1,00 eq Dibromid, 1,00 eq Diboronsäure und 2 mol-% Tetrakis eingewogen und in abs. Xylol (0,15 M bezogen auf das Bromid) gelöst. Zu diese Lösung wird eine entgaste, wässrige 2 M  $\text{K}_2\text{CO}_3$ -Lsg. (5 mL/mmol Boronsäure) gegeben und die Mischung für drei Tage bei 110 °C gerührt. Zur Aufarbeitung wird die wässrige Phase der Reaktionsmischung mehrfach mit DCM extrahiert und die vereinigten org. Phasen mit 2 M HCl, Wasser und Brine gewaschen. Anschließend wird das Lsm. am Rotationsverdampfer eingengt und das enthaltene Polymer in Methanol gefällt. Zur Abtrennung und weiteren Reinigung des Niederschlags wird zentrifugiert (40.000 rpm, 30 min), dekantiert, mit

frischem Methanol zum Waschen zwei Mal redispergiert und erneut zentrifugiert. Anschließend wird der Niederschlag im Vakuum getrocknet.

#### 8.20.1. Poly(11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzo-suberen-2,9-ylen-*a/t*-9,9-di(*n*-octyl)fluoren-2,7-ylen) (61)

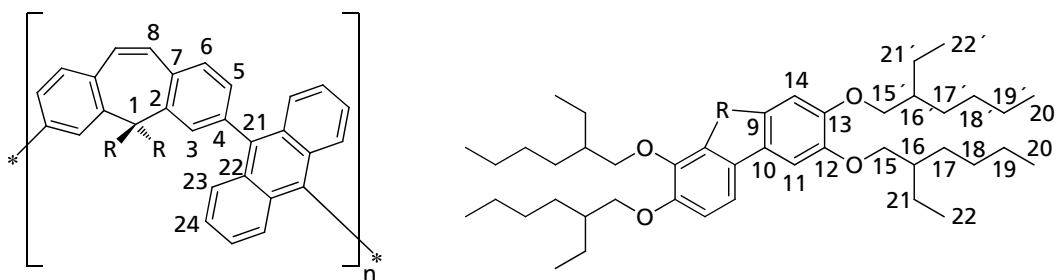
Für 1,25 g Monomergemisch und 600 mg Fluorendiboronsäureester **63** werden 93,9 mg Produkt erhalten.



<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K) δ = 0,51-1,98 (m, 16-H bis 22-H, 16'-H bis 22'-H und 28-H bis 35-H), 3,94 (m, 15-H + 15'-H), 7,07-7,68 (m, 3-H bis 14-H und 22-H bis 26-H) ppm.

#### 8.20.2. Poly(11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzo-suberen-2,9-ylen-*a/t*-antracen-9,10-ylen) (62)

Für 1,29 g Monomergemisch und 487 mg Antracendiboronsäure **64** werden 255,5 mg Produkt erhalten.



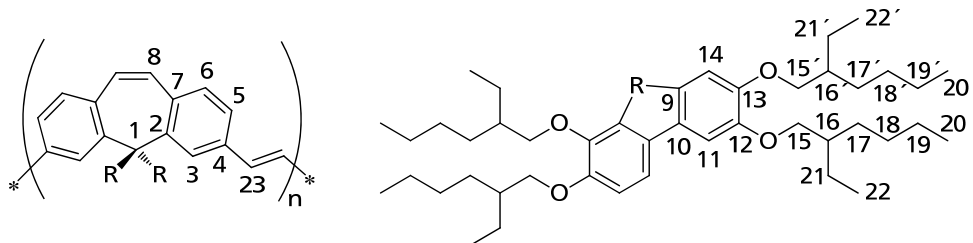
<sup>1</sup>H-NMR: (500 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 300 K)  $\delta$  = 0,71-1,69 (m, 16-H bis 22-H und 16'-H bis 22'-H), 3,52-3,88 (m, 15-H + 15'-H), 6,86-8,43 (m, 3-H bis 14-H und 22-H + 25-H) ppm.

## 8.21. Polymerisation nach GILCH

In einem Schlenkkolben wird 1 eq Gilch-Monomer in abs. THF (0,1 mM) gelöst und auf -78°C gekühlt. In der Kälte werden langsam 4 eq Kalium-*tert.*-Butanolat (KOT), in so wenig wie möglich abs. THF gelöst, zugetropft, so dass die Temperatur nicht steigt. Nach 1 h Reaktionszeit in der Kälte wird auf RT erwärmen gelassen und für 18 h bei dieser Temperatur gerührt. Zur Aufarbeitung wird der Reaktionsansatz am Rotationsverdampfer eingedunstet und zwei Mal in Methanol gefällt. nach der zweiten Fällung wird der Niederschlag drei Mal zentrifugiert, die überstehende flüssige Phase abdekantiert und der Niederschlag mit frischem Methanol gewaschen. Anschließend wird für sieben Tage im Vakuum bei 40°C getrocknet.

### 8.21.1. Poly(11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzosuber-2,9-ylen-*a/t*-1,2-vinyl) (83)

Für 2,37 g (2,27 mmol; Annahme nicht zersetztes Edukt) und 1,05 g (98 %, 9,11 mmol) KOT werden, während der Zentrifugation zwei Fraktionen, mit einer Auswaage von 267 mg (83.1) und 123 mg (83.2), erhalten.



Eine Zuordnung konnte aufgrund der nicht belegten Struktur nicht durchgeführt werden.

---

## Substanzenverzeichnis

---

- 1 Dibenzosubereren
- 2 Polyacetylen
- 3 Poly(*para*-phenylenvinylen) (PPV)
- 4 Styrylarylene
- 5 Fluoranthren
- 6 Anthracen
- 7 Pyren
- 8 Fluoren
- 9 Carbazol
- 10 Polyfluoren
- 11 Polycarbazol
- 12 4,4'-Bis(2,2-diphenylvinyl)biphenyl
- 13 Poly(dibenzosubereren-2,9-ylen)
- 14 Poly(*para*-phenylen) (PPP)
- 15 Poly(*para*-phenylen-1,4-ethinylen) (PPE)
- 16 Poly(thiophen)
- 17 2,9-Dihalogendibenzosubererenon
- 17a 2,9-Dibromdibenzosubererenon
- 17b 2,9-Diioddibenzosubererenon
- 18 2,9-Dihalogendibenzosubereren
- 18a 2,9-Dibromdibenzosubereren
- 18b 2,9-Diioddibenzosubereren
- 19 Dibenzosubereron
- 20 4,4'-Dihydroxybenzophenon
- 21 2-Bombiphenyl
- 22 Biphenyl
- 23 4,4'-Dibrombiphenyl
- 24 *N*-Bromsuccinimid
- 25 3-Halogenphenol
- 25a 3-Iodphenol
- 26 1,2-Dihydroxybenzol/Catechol
- 27 *N*-Iodsuccinimid
- 28 2,9-Dihalogendibenzosubereron
- 28a 2,9-Dibromdibenzosubereron
- 28b 2,9-Diioddibenzosubereron
- 29 1-Phenyl-*n*-decan
- 30 1-Phenyl-*n*-octan
- 31 2-Ethylhexyloxybenzol
- 32 2-Ethylhexylbromid
- 33 1-(4-Bromphenyl)-*n*-octan
- 34 1-Brom-4-(2-ethylhexyloxy)benzol
- 35 2,9-Dibrom-11-(4-*n*-octylphenyl)dibenzosubereren-11-ol
- 36 2,9-Dibrom-11-(4-(2-ethylhexyloxy)phenyl)dibenzosubereren-11-ol
- 37 Bis(4-hydroxyphenyl)methan

- 
- 38 Bis(4-(2-ethylhexyloxy)phenyl)methan  
39 4,4'-Di(2-ethylhexyloxy)benzophenon  
40 Brom-bis(4-(2-ethylhexyloxy)phenyl)methan  
41 Chlordiphenylphosphinoxid  
42 Chlordiethoxyphosphinoxids  
43 1-(2-Ethylhexyloxy)-3-iodbenzol  
44 3,3'-Di(2-ethylhexyloxy)biphenyl  
45 1,2-Di(2-ethylhexyloxy)benzol  
46 4-Iod-1,2-di(2-ethylhexyloxy)benzol  
47 3,3',4,4'-Tetra(2-ethylhexyloxy)biphenyl  
48 2-Brom-3',4,4',5-tetra(2-ethylhexyloxy)biphenyl  
49 2,9-Dibrom-11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)-fluorenyl)dibenzosuber  
50 3-Nitrophenylboronsäure  
51 11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyloxy)-2,9-Di(3-nitrophenyl)diben-  
zosuber  
52 2,9-Di(brommethylen)-11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)diben-  
zosuber  
53 11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyl)dibenzosuber-2,9-di(carbalde-  
hyd)  
54 11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)-2,9-di(hydroxymethylen)di-  
benzosuber  
55 Poly(11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyl)fluorenyl)dibenzosuber-2,9-ylen)  
(PTEHOSFDBS)  
56 1,4-Dibrombenzol  
57 2,7-Dibrom-9,9-di(2-ethylhexyl)fluoren  
58 Poly(11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzosuber-2,9-  
ylen-co-phen-1,4-ylen) (PTEHOSFDBScoP)  
59 Poly(11,9'-Spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzosuber-2,9-yl-  
en-co-biphen-4,4'-ylen) (PTEHOSFDBScoBP)  
60 Poly(11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzosuber-2,9-yl-  
en-co-9,9-di(2-ethylhexyl)fluoren-2,7-ylen) (PTEHOSFDBScoF2/6)  
61 Poly(11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzosuber-2,9-  
ylen-alt-9,9-di(*n*-octyl)fluoren-2,7-ylen) (PTEHOSFDBSaltF8)  
62 Poly(11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzosuber-2,9-  
ylen-alt-antracen-9,10-ylen) (PTEHOSFDBSaltAnt)  
63 9,9-Dioctylfluoren-2,7-diboronsäure-bis(1,3-propandiol)ester  
64 Antracen-9,10-diboronsäure-bis(pinakol)ester  
65 Poly(11,9'-spiro(2',3',6',7'-tetra(2-ethylhexyloxy)fluorenyl)dibenzosuber-2,9-  
ylen-alt-1,2-vinylen) (PTEHOSFDBSaltV)  
66 1,2-Diphenylethan  
67 Phenol

---

## Literaturverzeichnis

---

- (1) *The Ring Systems Handbook*; Chemical Abstracts Service, 1993.
- (2) Helfrich, W.; Schneider, W. G. *Phys. Rev. Lett.* **1965**, *14*, 229.
- (3) Pope, M.; Kallmann, H.; Magnante, P. *J. Phys. Chem.* **1963**, *38*, 2042.
- (4) Shirakawa, H.; Louis, E. J.; MacDiarmid, A. G.; Chiang, C. K.; Heeger, A. J. *J. Chem. Soc.; Chem. Commun.* **1977**, 578.
- (5) Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G. *Phys. Rev. Lett.* **1977**, *39*, 1098.
- (6) Tang, C. W.; Van Slyke, S. A.; Chen, C. H. *J. Appl. Phys.* **1989**, *65*, 3610.
- (7) Burroughes, J. H.; Bradley, D. D. C.; Brown, A. R.; Marks, R. N.; MacKay, K.; Friend, R. H.; Burn, P. L.; Holmes, A. B. *Nature* **1990**, *347*, 539.
- (8) Gather, M. C.; Köhnen, A.; Meerholz, K. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 233.
- (9) Gather, M. C.; Kronenberg, N. M.; Meerholz, K. *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 4634.
- (10) Bao, Z. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 227.
- (11) Gustafsson, G.; Cao, Y.; Treacy, G. M.; Klavetter, F.; Colaneri, N.; Heeger, A. J. *Nature* **1992**, *357*, 477.
- (12) Lee, M.-T.; Liao, C.-H.; Tsai, C.-H.; Chen, C. H. *Adv. Mater.* **2005**, *17*, 2493.
- (13) Chienchi, R. C.; Tseng, R. J.; Marchioni, F.; Yang, Y.; Wudl, F. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 325.
- (14) Li, Y.; Fung, M. K.; Xie, Z.; Lee, S.-T.; Hung, L.-S.; Shi, J. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1317.
- (15) Wu, K.-C.; Ku, P.-J.; Lin, C.-S.; Shih, H.-T.; F.-I., W.; Huang, M.-J.; J.-J., L.; Chen, I.-C.; Cheng, C.-H. *Adv. Funct. Mater.* **2008**, *18*, 67.
- (16) Wong, K.-T.; Chien, Y.-Y.; Chen, R.-T.; Wang, C.-F.; Lin, J.-T.; Chiang, H.-H.; Hsieh, P.-J.; Wu, C.-C.; Chou, C.-H.; Su, Y.-O.; Lee, G.-H.; Peng, S.-M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 11576.
- (17) Nothofer, H. G., Universität Potsdam, 2000.
- (18) Koguchi, R.; Kobayashi, N.; Shinnai, T.; Oikawa, K.; Tsuchiya, K.; Kijima, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, *209*, 439.
- (19) Zhao, Z.; Xu, X.; Chen, X.; Wang, X.; Lu, P.; Yu, G.; Y., L. *Tetrahedron* **2008**, *64*, 2658.
- (20) Shih, P.-I.; Chiang, C.-C.; Dixit, A. K.; Chen, C.-K.; Yuam, M.-C.; Lee, R.-Y.; Chen, C.-T.; Diao, E. W.-G.; Shu, C.-F. *Org. Lett.* **2006**, *13*, 2799.
- (21) Bolink, H. J.; Baera, E.; Costa, R. D.; Coronado, E.; Sudhakar, S.; Zhen, C.; Sellinger, A. *Org. Electr.* **2008**, *9*, 155.
- (22) Lo, M. Y.; Zhen, C.; Lauters, M.; Jabbour, G. E.; Sellinger, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5808.
- (23) Wei, Y.; Chen, C.-T. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 7478.
- (24) Schwalm, T.; Wiesecke, J.; Immel, S.; Rehahn, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30*, 1295.
- (25) Grimsdale, A. C.; Leok Chan, K.; Martin, R. E.; Jokisz, P. G.; Holmes, A. B. *Chemical Reviews* **2009**, *109*, 897.
- (26) Mercier, L. G.; Furukawa, S.; Piers, W. E.; Wakamiya, A.; Yamaguchi, S.; Parvez, M.; Harrington, R. W.; Clegg, W. *Organometallics* **2011**, *30*, 1719.
- (27) Caruso Jr., A.; Tovar, D. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 2227.

- 
- (28) Song, C.; Swager, T. M. *J. Org. Chem.* **2010**, *75*, 999.
- (29) Je, J. T.; Lee, S. H.; Ryu, G. U. In *Repub. Korean, Kongkae Taeho Kongbo*; Ltd., S., Ed.; SFC Ltd.: Süd Korea, 2011; Vol. KR 2011041730, p 28.
- (30) Hümmelgen, I. A.; Yadava, Y. D.; Roman, L. S.; Arias, A. C.; Fernandes, M. R.; Nart, F. C. *Bull. Mater. Sci.* **1996**, *19*, 423.
- (31) Pang, S.; Hernandez, Y.; Feng, X.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 2779.
- (32) de Gans, B.-J.; Duineveld, P. C.; Schubert, U. S. *Adv. Mater.* **2004**, *16*, 203.
- (33) Kawase, T.; Moriya, S.; Newsome, C. J.; Shimod, T. *Jpn. J. Appl. Phys* **2005**, *44*, 3649.
- (34) Street, R. A.; Wong, W. S.; Ready, S. E.; Chabiny, M. L.; Arias, A. C.; Limb, S.; Salleo, A.; Lujan, R. *Materials Today* **2006**, *9*, 32.
- (35) Motohiro, T.; Fukano, T.; Ida, T.; H., H. *J. Appl. Phys.* **2005**, *97*, 084314.
- (36) Shirota, Y.; Kageyama, H. *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 953.
- (37) Elschner, A.; Bruder, F.; Heuer, H.-W.; Jonas, F.; Karbach, A.; Kirchmeyer, S.; Thurm, S.; Wehrmann, R. *Synth. Met.* **2000**, *111-112*, 139.
- (38) Kahn, A.; Norbert, K.; Weiying, G. *J. of Poly. Sci. Part B: Poly. Phys.* **2003**, *41*, 2529.
- (39) Greenham, N. C.; Friend, R. H.; Brown, A. R.; Bradley, D. D. C.; Pichler, K.; Burn, P. L.; Kraft, A.; Holmes, A. B. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.* **1993**, *1910*, 84.
- (40) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; 75 ed.; CRC Press, Inc., 1995.
- (41) Holt, A. L.; Leger, J. M.; Carter, S. A. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 044704.
- (42) Schlaf, R.; Murata, H.; Kafafi, Z. H. *J. Electron Spectr. Rel. Phen.* **2001**, *120*, 149.
- (43) Nardes, A. M.; Kemerink, M.; de Kok, M. M.; Vinken, E.; Maturova, K.; Janssen, R. A. *J. Org. Electr.* **2008**, *9*, 727.
- (44) Friedrich, J.; Haarer, D. *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 96.
- (45) Heeger, A. J.; Kivelson, S.; Schrieffer, J. R.; Su, W. P. *Reviews of Modern Physics* **1988**, *60*, 781.
- (46) Heun, S.; Bässler, H.; Borsenberger, P. *Chemical Physics* **1995**, *200*, 265.
- (47) Liu, Q.-D.; Lu, J. D., J.; Day, M.; Tao, Y.; Barrios, P.; Stupak, J.; Chan, K.; Li, J.; Chi, Y. *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 1028.
- (48) Fatem, D. J.; Murata, H.; Merritt, C. D.; Kafafi, Z. H. *Synth. Met.* **1997**, *85*, 1225.
- (49) Gao, Z. Q.; Lee, C. S.; Bello, I.; Lee, S. T.; Chen, R. M.; Y Luh, T.; Shi, J.; Tang, C. W. *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *74*, 865.
- (50) Nomura, M.; Yamamura, S.; Matsumoto, H.; Nakada, H.; Murayama, R.; Wakimoto, T.; Yonemoto, Y.; Funaki, J.; Tsuchida, M. *Synth. Met.* **1997**, *91*, 15.
- (51) Shoustikov, A.; You, Y.; Burrows, P. W.; Thompson, M. F. *Synth. Met.* **1997**, *91*, 217.
- (52) Kraft, A.; Grimsdale, A. C.; Holmes, A. B. *Angew. Chem.; Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 402.
- (53) Kobayashi, N.; Koguchi, R.; Kijima, M. *Macromolecules* **2006**, *39*, 9102.
- (54) Oh, D.; Zhao, Q.; Kim, S.-o.; Park, H.; Kim, Y.-H.; Park, Y.-S.; Kim, J.-J.; Kwon, S.-K. *Macromolecular Research* **2011**, *19*, 629.
- (55) Oh, D. H.; Zhao, Q.; Kim, S.-o.; Park, H.; Kim, Y.-H.; Park, Y.-S.; Kim, J.-J.; Kwon, S.-K. *Macromolecular Research* **2011**, *19*, 6229.
- (56) Srikrishna, A.; Kumar, P. R.; Padmavathi, V. *Synlett* **2002**, *11*, 1907.
- (57) Appel, R. *Angewandte Chemie International Edition in English* **1975**, *14*, 801.



- 
- (58) Song, S.; Jin, Y.; Kim, S. H.; Shim, J. Y.; Son, S.; Kim, I.; Lee, K.; Suh, H. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 6540.
- (59) Wu, Y.-C.; Bernadat, G.; Masson, G. r.; Couturier, C. d.; Schlama, T.; Zhu, J. *The Journal of Organic Chemistry* **2009**, *74*, 2046.
- (60) Shen, Z.; Siva Ramamoorthy, P.; Hatzenbuehler, N. T.; Evrard, D. A.; Childers, W.; Harrison, B. L.; Chlenov, M.; Hornby, G.; Smith, D. L.; Sullivan, K. M.; Schechter, L. E.; Andree, T. H. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2010**, *20*, 222.
- (61) Taljaard, B.; Taljaard, J. H.; Imrie, C.; Caira, M. R. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2607.
- (62) Chou, C.-H.; Shu, C.-F. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9673.
- (63) Yeh, H.-C.; Chien, C.-H.; Shih, P.-I.; Yuan, M.-C.; Shu, C.-F. *Macromolecules* **2008**, *41*, 3801.
- (64) Ego, C.; Grimsdale, A. C.; Uckert, F.; Yu, G.; Srdanov, G.; Müllen, K. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 809.
- (65) Tang, C.; Liu, F.; Xia, Y.-J.; Xie, L.-H.; Wei, A.; Li, S.-B.; Fanab, Q.-L.; Huang\*, W. *J. Mater. Chem.* **2006**, *41*, 4065.
- (66) Chou, C.-H.; Hsu, S.-L.; Dinakaran, K.; Chiu, M.-Y.; Wei, K.-H. *Macromolecules* **2005**, *38*, 745.
- (67) Xie, L.-H.; Hou, X.-Y.; Hua, Y.-R.; Tang, C.; Liu, F.; Fan, Q.-L.; Huang, W. *Org. Lett.* **2006**, *17*, 3701.
- (68) Mitschke, U.; Bäuerle, P. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **2001**, 740.
- (69) Anémian, R.; Mulatier, J.-C.; Andraud, C.; Stéphan, O.; Vialb, J.-C. *Chem. Commun.* **2002**, 1608.
- (70) Bléger, D.; Ciesielski, A.; Samorì, P.; Hecht, S. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14256.
- (71) Sørensen, J. K.; Fock, J.; Pedersen, A. H.; Petersen, A. B.; Jennum, K.; Bechgaard, K.; Kilsa, K.; Geskin, V.; Cornil, J.; Bjørnholm, T.; Nielsen, M. B. *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 245.
- (72) Mei, J.; Aitken, B. S.; Kenneth R. Graham; Wagener, K. B.; Reynolds, J. R. *Macromolecules* **2010**, *45*, 5909.
- (73) Goudreault, T.; He, Z.; Guo, Y.; Ho, C.-L.; Zhan, H.; Wang, Q.; Ho, K. Y.-F.; Wong, K.-L.; Fortin, D.; Yao, B.; Xie, Z.; Wang, L.; Kwok, W.-M.; Harvey, P. D.; Wong, W.-Y. *Macromolecules* **2010**, *43*, 7936.
- (74) Bordwell, F. G.; Drucker, G. E.; Fried, H. E. *The Journal of Organic Chemistry* **1981**, *46*, 632.
- (75) Bordwell, F. G.; Bares, J. E.; Bartmess, J. E.; McCollum, G. J.; Van der Puy, M.; Vanier, N. R.; Matthews, W. S. *The Journal of Organic Chemistry* **1977**, *42*, 321.
- (76) Bordwell, F. G.; Matthews, W. S.; Vanier, N. R. *Journal of the American Chemical Society* **1975**, *97*, 442.
- (77) Bordwell, F. G.; Algrim, D.; Vanier, N. R. *The Journal of Organic Chemistry* **1977**, *42*, 1817.
- (78) Schmuck, C.; Wienand, W. *Synthesis* **2002**, *5*, 655.
- (79) Luisa, M.; Franco, T. M. B.; Herold, B. J.; Evans, J. C.; Rowlands, C. C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1988**, 443.
- (80) Peyton, D.; Burgess, S. In *World Intellectual Property Organization*; C07D 403/02 ed.; Oregon, S. o., Ed. USA, 2006; Vol. A2, p 97.
- (81) Elliger, C. A. *Synth. Comm.* **1985**, *15*, 1315.

- 
- (82) Tsuchida, K.; Chaki, H.; Takakura, T.; Kotsubo, H.; Tanaka, T.; Aikawa, Y.; Shiozawa, S.; Hirono, S. *J. Med. Chem.* **2006**, *49*, 80.
- (83) Ono, A.; Suzuki, N.; Kamimura, J. *Synthesis* **1987**, 736.
- (84) Nystrom, R. F.; Rainer, C.; Berger, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 2896.
- (85) Speziale, A. J.; Ratts, K. W.; Bissing, D. E. *Org. Synth.* **1965**, *45*, 33.
- (86) Peng, Z.-Y.; Ma, F.-F.; Zhu, L.-F.; Xie, X.-M.; Zhang, Z. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 6855.
- (87) Gan, Z.; Zhang, D.; Cao, Z.; Xu, Y. *Journal of Chemical Research* **2011**, *35*, 317.
- (88)
- (89) Tashiro, M.; Yamato, T. *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3037.
- (90) Gotthardt, H.; Pflaumbaum, W. *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 411.
- (91) Hilton, C. L.; Crowfoot, J. M.; Rempala, P.; King, B. T. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13392.
- (92) Nasipuri, D.; Samaddar, A. K.; Datta, I. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1979**, 3034.
- (93) Norman, M. H.; Kelley, J. L.; Hollingsworth, E. B. *J. Med. Chem.* **1993**, *36*, 3417.
- (94) Schulte, J. L.; Laschat, S. *Synthesis* **1999**, *3*, 475.
- (95) Kim, Y.-H.; Kim, H.-S.; Kwon, S.-K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7950.
- (96) Zhao, B.; Liu, B.; Png, R. Q.; Zhang, K.; Lim, K. A.; Luo, J.; Shao, J.; Ho, P. K. H.; Chi, C.; Wu, J. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 435.
- (97) Harrison, J. J.; Pellegrini, J. P.; Selwitz, C. M. *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2169.
- (98) Shen, X.; Dong, R. Y.; Boden, N.; Bushby, R. J.; Martin, P. S.; Wood, A. *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 4324.
- (99) Chaikovski, V. K.; Kharlova, T. S.; Filimonov, V. D.; Saryucheva, T. A. *Synthesis* **1999**, *5*, 748.
- (100) Olah, G. A.; Wang, Q.; Sandford, G.; Prakash, G. K. S. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3194.
- (101) Mujahidin, D.; Doye, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2005**, 2689.
- (102) Broutin, P.-E.; Cerna, I.; Campaniello, M.; Leroux, F.; Colobert, F. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 4419.
- (103) Alessandro Bencini; Daul, C. A.; Dei, A.; Mariotti, F.; Lee, H.; Shultz, D. A.; Sorace, L. *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 1582.
- (104) Fürstner, A.; Kennedy, J. W. *J. Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 7398.
- (105) Romero, C.; Pena, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Termine, R.; Golemmé, A.; Omenat, A.; Barberá, J.; Serrano, J. L. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4725.
- (106) Boden, N.; Bushby, R. J.; Cammidge, A. N.; El-Mansoury, A.; Martina, P. S.; Lua, Z. *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1391.
- (107) McKenna, M. D.; Barberá, J.; Marcos, M.; Serrano, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 619.
- (108) Zhang, H. Q.; Yang, B.; Zheng, Y.; Shen, F. Z.; Liu, L. L.; Ma, Y. G.; Yang, G. D.; Chen, X. F. *Thin Solid Films* **2005**, *477*, 119.
- (109) Schütz, M. *Diplomarbeit*, Technische Universität Darmstadt, **2008**.
- (110) Chaikovskii, V. K.; Skorokhodov, V. I.; Filimonov, V. D. *Russ. J. Org. Chem* **2001**, *37*, 1503.
- (111) Olmstead, W. N.; Margolin, Z.; Bordwell, F. G. *The Journal of Organic Chemistry* **1980**, *45*, 3295.
- (112) Renaud, P.; Fox, M. A. *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 5705.

- 
- (113) Sanmartín, C.; Echeverría, M.; Mendívil, B.; Cordeu, L.; Cubedo, E.; García-Foncillas, J.; Fontc, M.; Palopa, J. A. *Bioorganic & Medicinal Chemistry* **2005**, *13*, 2031.
- (114) Semmelhack, M. F.; Helquist, P. M.; Jones, L. D. *Journal of the American Chemical Society* **1971**, *93*, 5908.
- (115) Vandenbergh, J.; Wouters, J.; Adriaenssens, P. J.; Mens, R.; Cleij, T. J.; Lutsen, L.; Vanderzande, D. J. M. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3661.

---

Marco Schütz  
2012  
Roßdörfer Str. 61  
64287 Darmstadt

5. November

### Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

(Marco Schütz)

---

Marco Schütz  
Roßdörfer Str. 61  
64287 Darmstadt

5. November 2012

### Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

(Marco Schütz)

---

## Curriculum Vitae

---

### Persönliche Daten

---

Name, Vorname:	Marco Schütz
Straße/Hausnummer:	Roßdörfer Str. 61
PLZ/Wohnort:	64287 Darmstadt
Telefonnummer:	0 61 51/950 58 27
Mobilnummer:	0 178/878 84 34
E-Mailadresse:	marcoschuetz@hotmail.de
Geburtsdatum/-ort:	01.08.1981, Bingen am Rhein
Familienstand:	ledig
Nationalität/Staatsangehörigkeit:	deutsch/deutsch

### Berufserfahrung

---

08/2008 – 05/2012

**Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, Fachbereich Chemie**

Wissenschaftlicher Mitarbeiter

*Aufgaben:*

- Lehre (Praktika, vorlesungsbegleitende Übungen, Bachelor-Thesen, Hauptvertiefungen)
- Chemikalienbestellung und Katalogisierung
- Wartung von Kleingeräten

*Tools:*

- NMR (1D, 2D)
- SEC/GPC
- Photolumineszenzspektroskopie
- UV/VIS-Spektroskopie
- Massenspektrometrie
- Schlenk-Technik

08/2003 – 10/2003 und  
10/2005 – 02/2006

**Deutsches Kunststoffinstitut (DKI), Darmstadt**

Hilfswissenschaftler

*Aufgabe:* Synthese und Funktionalisierung monodisperser Latices zur Herstellung opalisierender Beschichtungen

*Tools:*

- *starved feed* Emulsionspolymerisation
- TEM

05/2002 – 09/2002

**Max-Plank-Institut für Polymerforschung,  
Mainz**

Aushilfe als CTA

*Aufgaben:*

- Synthese deuterierter Monomere
- Synthese aromatischer Makrocyclen

*Tools:*

- NMR (1D)
- Schlenk-Technik

---

## **Ausbildung**

08/2008 – 05/2012

**Technische Universität Darmstadt, Darmstadt, Arbeitsgruppe von Hr. Prof. Dr. M. Rehahn**

Promotion

*Schwerpunkt:* Synthese neuartiger Monomere und deren Polymere für blauemittierende OLEDs, sowie deren Charakterisierung

*Tools:*

- NMR (1D, 2D)
- SEC/GPC
- Photolumineszenzspektroskopie
- UV/VIS-Spektroskopie
- Massenspektrometrie
- Schlenk-Technik

10/2002 – 07/2008

**Technische Universität Darmstadt, Darmstadt**

*Studiengang:* Chemie

*Schwerpunkte:* Makromolekulare und Organische Chemie

*Abschlussnote:* 1,0 (mit Auszeichnung)

*Diplomarbeit:* Neuartige polymere Blauemitter für OLEDs (*Note:* 1,0)

08/2000 – 06/2001

**Kerschensteinerschule, Wiesbaden**

*Ausbildung:* staatlich geprüfter Chemisch-Technischer Assistent

*Note:* 1,3

07/1997 – 05/2000

**Berufliches Gymnasium Friedrich-List-Schule, Wiesbaden**

Allgemeine Hochschulreife

*Leistungskurse:* Mathematik, Chemie, Deutsch, Sozialkunde

*Note:* 1,8

### Fachbezogene Qualifikationen

- übergangsmetallvermittelte Katalysen (SUZUKI, NEGISHI, KUMADA, ULLMANN, YAMAMOTO)
- Polymeranalytik (SEC/GPC, TGA, DSC)
- analytische Methoden in der Organischen Chemie (NMR, MS, IR, Elementaranalyse)
- analytische Methoden (UV/VIS, AAS, GC, HPLC, div. Titrationsmethoden)

### Weitere Qualifikationen

*Software:*

- Windows, XP/Vista/7 (sicher)
- MS Office, Word/Excel/Powerpoint/Outlook (sicher)
- Origin Pro 8.0 (sicher)
- TopSpin (sicher)
- MestReNova 6.0 (sicher)

*Sprachen:*

- Deutsch (Muttersprachler)
- Englisch (verhandlungssicher)

*Veröffentlichung:*

*Tetrahedron Letters* **2007**, 48, 7990–7993.

Darmstadt, 5. November 2012

(Marco Schütz)